

Strukturuntersuchungen an aufgedampften Gold - und Nickelfilmen

von

Dipl.-Chem. Wolfgang Fischer

aus

Tepitz - Schöнау

1976 № 439



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546220_0049

Strukturuntersuchungen an aufgedampften Gold - und Nickelfilmen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Dipl.-Chem. Wolfgang Fischer
aus
Tepitz - Schöna

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter: Priv.-Doz. Dr. P. Wiß-
mann

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. G. Thiele

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1973 bis Juli 1976 im Institut für Theoretische und Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Priv. Doz. Dr. P. Wißmann ausgeführt.

Herrn Priv. Doz. Dr. P. Wißmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvollen Hinweise bei der Deutung und Auswertung der Meßergebnisse. Mein Dank gilt auch dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. G. Wedler für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Literaturverzeichnis	3
1 Einleitung	8
2 Versuchsdurchführung und Auswertverfahren ..	10
2.1 Hochvakuumapparatur	10
2.2 Aufdampfzelle	10
2.3 Röntgenapparatur	13
2.4 Korrekturverfahren	15
2.4.1 Näherungsverfahren	17
2.4.2 Fouriertransformation	21
2.5 Auswertung	25
2.5.1 Eichung und Gitterkonstantenbestimmung ..	25
2.5.2 Gitterverzerrungen und Kristallitgrößen ..	30
2.5.3 Kristallitorientierung	33
3 Das System Gold - Silizium	37
3.1 Herstellung der Goldfilme	37
3.2 Einfluß der Schichtdicke	41
3.2.1 Kristallitorientierung	41
3.2.2 Kristallitgrößen	52
3.2.3 Gitterkonstanten	60
3.3 Einfluß der Unterlagenorientierung	63
3.4 Unterlage und Vorbehandlung	68
4. Das System Nickel - Silizium	72
4.1 Herstellung der Filme	72
4.2 Einfluß der Trägerorientierung und	75
Schichtdicke	
4.3 Einfluß einer Vordotierung der	81
Siliziumträger	

5	Messungen mit der UHV-Beugungskammer	84
5.1	Die Beugungskammer	84
5.2	Justierung der Beugungskammer	87
5.3	Herstellung der Filme	90
5.4	Untersuchungen an Goldfilmen	90
5.5	Untersuchung an Nickelfilmen	97
6	Zusammenfassung	100
	Anhang I/II (Computerprogramme)	102

Literaturverzeichnis

- (1) G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970
- (2) P. Wißmann
Springer Tracts in Modern Physics, Band 77
Springer Verlag Berlin 1975
- (3) G. Wedler, H. Reichenberger, H. Wenzel
Z. Naturforsch. 26a (1971) 1444
- (4) G. Wedler, W. Wiebauer
Thin Solid Films 28 (1975) 65
- (5) G. Wedler, C. Wölfling, P. Wißmann
Surface Sci. 24 (1971) 302
- (6) E. Kramp
Dissertation, Hannover 1967
- (7) G. Wedler, H. Papp, G. Schroll
Surface Sci. 44 (1974) 463
- (8) K.L. Chopra
Thin Film Phenomena, Mac Graw Hill, New York 1969
- (9) H. Schmelsser, M. Harsdorff
Z. Naturforsch. 25a (1970) 1896
- (10) K. Müller
Z. Physik 195 (1966) 105
- (11) N.J. Taylor
Surface Sci. 4 (1966) 161
- (12) K. Spiegel
Surface Sci. 7 (1967) 125
- (13) Y. Summa
Dissertation, Erlangen 1974
- (14) G.M. Pound, H. Karge
Intern. Coll. über Grundprobleme der Physik
dünner Schichten, Clausthal-Göttingen 1965
Tagungsbuch, Göttingen 1966

- (15) F.C. Frank, J.H. van der Merwe
Proc. Roy. Soc. Ser. A 198 (1949) 216
- (16) D. Walton
J. Chem. Phys. Vol. 37. No. 10 (1962) 2182
- (17) P. Wißmann
Dissertation, Hannover 1967
- (18) P. Lindner
Dissertation, Erlangen 1970
- (19) H. Geiger
Diplomarbeit, Erlangen 1975
- (20) P. Rudolf
Dissertation, Erlangen 1976
- (21) P. Lindner
unveröffentlicht
- (22) H. Neff
Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, München 1962
- (23) A.J.C. Wilson
Röntgenstrahl-Pulverdiffraktometrie,
Eindhoven, Niederlande, 1965
- (24) F.W. Jones
Proc. Roy. Soc. London 166A (1938) 16
- (25) I.W.M. Du Mont, H.A. Kirkpatrick
Phys. Rev. 37 (1931) 136
- (26) A.R. Stokes
Proc. Phys. Soc. London 61 (1948) 382
- (27) B.E. Warren, B.L. Averbach
J. Appl. Phys. 21 (1950) 595
- (28) B.E. Warren
Progress in Metall Physics 8 (1959) 147
- (29) R.W. Vook, F. Witt
J. Vac. Sci. Technol. 2 (1965) 49

- (30) R.W. Vook
in J.W. Anderson(Hrsg): Epitaxial Growth,
Part A, Academic Press New York 1975
- (31) K. Sagel
Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse,
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958
- (32) H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.I.C. Wilson
X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials,
The Institute of Physics, London 1955
- (33) R.W. Vook, F. Witt
J. Vac. Sci. Technol. 2 (1965) 243
- (34) C.N.J. Wagner, A.S. Tetelmann, H.M. Otte
J. Appl. Phys. 33 (1962) 3080
- (35) C.N.J. Wagner
Acta met. 9 (1957) 427
- (36) G. Wedler, P. Wißmann
Z. Naturforsch. 23a (1968) 1544
- (37) F. Witt, W. Vook
J. Appl. Phys. 39 (1968) 2773
- (38) G. Wedler, P. Wißmann
Thin Solid Films 2 (1968) 391
- (39) M.S. Patterson
J. Appl. Phys. 23 (1952) 808
- (40) H. Klug, L.E. Alexander
X-Ray Diffraction Procedures, New York 1954
- (41) L.S. Palatnik, M. Ya Fuks, A.A. Kozma
Fis. metal. metalloved. 19 (1965) 675
- (42) C.A. Johnson
Acta Cryst. 16 (1963) 490
- (43) A.R. Stokes, A.J.C. Wilson
Proc. Cambridge Phil. Soc. 38 (1942) 313

- (44) G. Wassermann, J. Grewen
Texturen metallischer Werkstoffe
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962
- (45) W. Fischer
Diplomarbeit, Erlangen 1973
- (46) C.C. Chang
Surface Sci. 23, (1970) 283
- (47) G. Wedler, P. Wißmann
Z. Naturforsch. 23a (1968) 1537
- (48) H.G. van Bueren
Imperfections in Crystals, North-Holland
Publ. Co., Amsterdam 1961
- (49) M. Harsdorff
Z. Naturforsch. 22a (1967) 901
- (50) L. Bakker
Z. Phys. 212 (1968) 104
- (51) H. Baer
Staatsexamensarbeit, Erlangen 1972
- (52) K. Müller, H. Viefhaus
Z. Naturforsch. 21a (1966) 1728
- (53) C. Gerthsen
Physik, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-
-New York 1966
- (54) R.W. Vook, S. Ouyang, M.A. Otooni
Surface Sci. 29 (1972) 277-290
- (55) Ralph T.S. Shiah, R.W. Vook
Surface Sci. 38 (1973) 357-372
- (56) J.J. Burton. G. Jura
J. Phys. Chem. 71 (1967) 1937
- (57) P. Wynblatt, N.A. Giostein
Surface Sci. 12 (1968) 109

- (58) J.W. Geus
in J.R. Anderson (Hrsg): Chemisorption and Reactions
on Metallic Films, Vol 1, Academic Press London 1971
- (59) U. Gradmann
Surface Sci. 13 (1969) 498
- (60) H. Geiger
persönliche Mitteilung
- (61) W. Fischer, P. Wißmann
Z. Naturforsch. 31a (1975) 183
- (62) W. Fischer, P. Wißmann
Z. Naturforsch. 31a (1975) 190
- (63) P. Wißmann, Y. Summa
Vakuum-Technik 22 (1973) 116
- (64) R. Suhrmann, G. Wedler, H.G. Wilke, G. Reusmann
Z. Phys. Chem. N. F. 26 (1960) 85
- (65) F. Witt, R.W. Vook, M. Schwartz
J. Appl. Phys. 36 (1965) 3686
- (66) Y. Summa
Dissertation, Erlangen 1974
- (67) H.F. Hadamovski
(Hrsg): Halbleiterwerkstoffe,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig 1972
- (68) L.S. Palatnik
in R. Niedermayer, H. Mayer (Hrsg): Grundprobleme
der Physik dünner Schichten, Göttingen 1966
- (69) G. Wedler, P. Wißmann
Thin Solid Films 2 (1968) 391

1 Einleitung

Um Primärprozesse bei der heterogenen Katalyse an Hand physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten deuten zu können, werden einfache, definierte Festkörperoberflächen benötigt. Als solche sind dünne, im Ultrahochvakuum aufgedampfte Metallfilme geeignet, die auf Grund der Herstellungsbedingungen keine unbekannten Verunreinigungen enthalten. Messungen des elektrischen Widerstandes (1, 2), der Thermokraft (3), des Halleffektes (4), des Elektronenaustrittspotentials (5, 6), der Adsorptionswärme (1) sowie der Desorptionsspektren (7) liefern zahlreiche Einzelinformationen über das Adsorptionsverhalten, welches wesentlich auch von der Struktur der Oberfläche beeinflußt wird. Um solche flächenspezifischen Eigenschaften an möglichst einfachen Systemen untersuchen zu können, verwendet man Filme mit einkristallähnlicher Struktur, so wie sie beim epitaktischen Wachstum auf bestimmten Trägersubstanzen entstehen.

Über die Herstellung und Eigenschaften von epitaktischen Filmen wird von zahlreichen Autoren (8 - 13) berichtet. Da die Ausbildung der Epitaxie neben der Wahl eines geeigneten Film-Trägersystems jedoch noch von zahlreichen anderen Herstellungsparametern abhängig ist, sind die bisher in der Literatur beschriebenen experimentellen Befunde kaum reproduzierbar. Auch konnte man nur in wenigen Fällen für bestimmte Systeme an Hand der bekannten Theorien (14 - 16) über epitaktisches Wachstum befriedigende Vorhersagen machen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch systematische Variation einzelner Herstellungsparameter die Bedingungen für epitaktisches Wachstum der Filme zu ermitteln. Als Aufdampfmaterialien dienen die an der Atmosphäre besonders beständigen Metalle Gold und Nickel.

Als Trägermaterial finden Siliziumeinkristalle verschiedener Schnittflächenorientierung und Vorbehandlung sowie Glasplatten Verwendung. Die Glasplatten sollen den experimentellen Anschluß an frühere Untersuchungen, die an polykristallinen Nickel- (17) und Kupferschichten (18) durchgeführt worden waren, ermöglichen.

Neben dieser Unterlagenabhängigkeit werden als weitere Parameter die Unterlagentemperatur und Schichtdicke in großen Bereichen variiert. Bei allen Aufdampfprozessen herrschen Drucke kleiner als 5×10^{-10} Torr.

Die Struktur der aufgedampften Filme wird röntgenographisch bei Raumtemperatur untersucht. Die Messungen erfolgen in den meisten Fällen bei Atmosphärendruck, wobei durch Auswertung der Reflexprofile und durch Texturanalyse Aussagen über Gitterverzerrungen, Kristallitgrößen und Filmorientierung erhalten werden. Die Ergebnisse werden zu Strukturdaten in Beziehung gesetzt, die an in gleicher Weise hergestellten Filmen in zwei parallel laufenden Arbeiten mittels LEED (19), Augerelektrovenspektroskopie (19) und Widerstandsmessungen (20) erhalten wurden.

Weiterhin ist die Entwicklung einer Ultrahochvakuum-Beugungskammer Ziel dieser Arbeit. Mit dieser Kammer sollen Filme bei Drucken kleiner als 5×10^{-10} Torr aufgedampft und in situ röntgenographisch untersucht werden. Auf Grund der bei früheren Konstruktionen gemachten Erfahrungen war allerdings klar, daß bei der bisherigen Verwendung von Berylliumfenstern eine optimale Dichtigkeit der Kammer nicht erwartet werden konnte (21). Mit Hilfe der herzustellenden UHV-Kammer soll hauptsächlich überprüft werden, ob entsprechend früheren Annahmen der Einfluß der Atmosphäre tatsächlich die Strukturdaten nicht merklich verfälscht.

2 Versuchsdurchführung und Auswertverfahren

2.1 Hochvakuumapparatur

Zur Erzeugung des Ultrahochvakuums wird die in Abb.1 schematisch wiedergegebene Apparatur benutzt. Es handelt sich dabei um einen kommerziellen UHV-Pumpstand, der mit einer Ionenzerstäuberpumpe (Fa. Leybold Heraeus, Typ IZ 50) bestückt ist.

Vor dem Aufdampfen der Filme genügt ein fünf- bis sechsstündiges Ausheizen des Ultrahochvakuumteils einschließlich der Meßzelle bei einer Temperatur von 350°C , um nach Abkühlung auf Raumtemperatur einen Enddruck von kleiner als 5×10^{-10} Torr zu erhalten.

2.2 Aufdampfzelle

Abb.2 zeigt die zur Herstellung der Gold- und Nickelfilme benutzte Aufdampfzelle. Sie besteht aus 3 mm starkem Duranglas, faßt ein Volumen von etwa 1 l und ist bis zu einer Temperatur von 400°C ausheizbar. Drei um jeweils 120° gegeneinander versetzte Ansatzstutzen AS enthalten je zwei beglaste Wolframdurchführungen. Daran angepunktete Molybdänblechbacken dienen als Halterung für die Siliziumträger und gleichzeitig als elektrische Kontakte. Über diese Durchführungen lassen sich die Trägerkristalle bei verschiedenen Temperaturen glühen. Ferner enthält die Zelle zwei als Haltevorrichtungen ausgebildete Fenster F zur Aufnahme nicht zu glühender Proben.

Im Mittelpunkt der Zelle befinden sich zwei Aufdampfwendeln W_1 und W_2 , von denen eine durch einen beweglichen Glasschieber S abgeschirmt werden kann. Auf diese Weise können die Träger nacheinander mit zwei verschiedenen Metallen bedampft werden. Durch die nahezu zentrische Anordnung der Wendeln kann man bei einem späteren Vergleich der bedampften Proben alle wichtigen Herstellungsparameter als konstant ansehen.

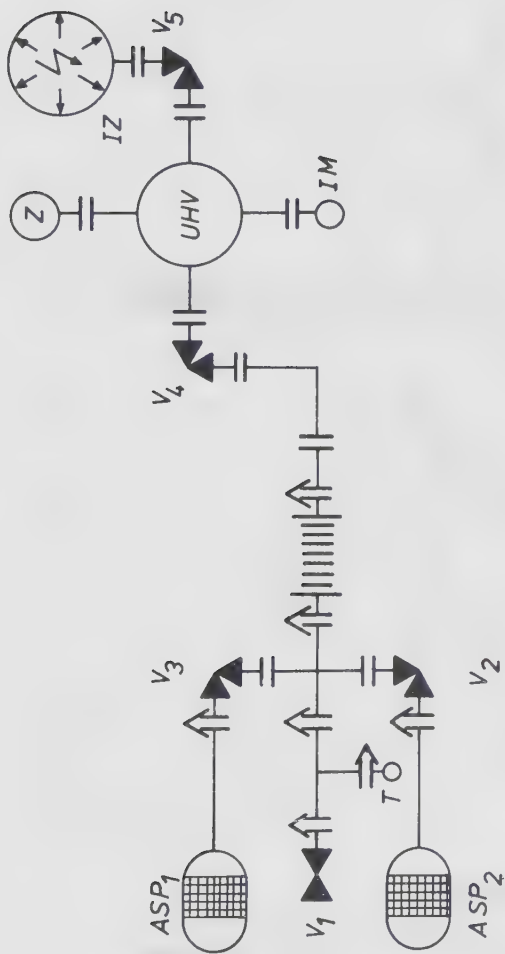


Abb.1 Blockdiagramm der UHV-Apparatur

ASP₁, ASP₂ = Adsorptionspumpen, V₁ - V₅ = Ventile,
 IM = Ionisationsmanometer, IZ = Ionenzerstäuberpumpe,
 T = Thermotron-Vakuummeter

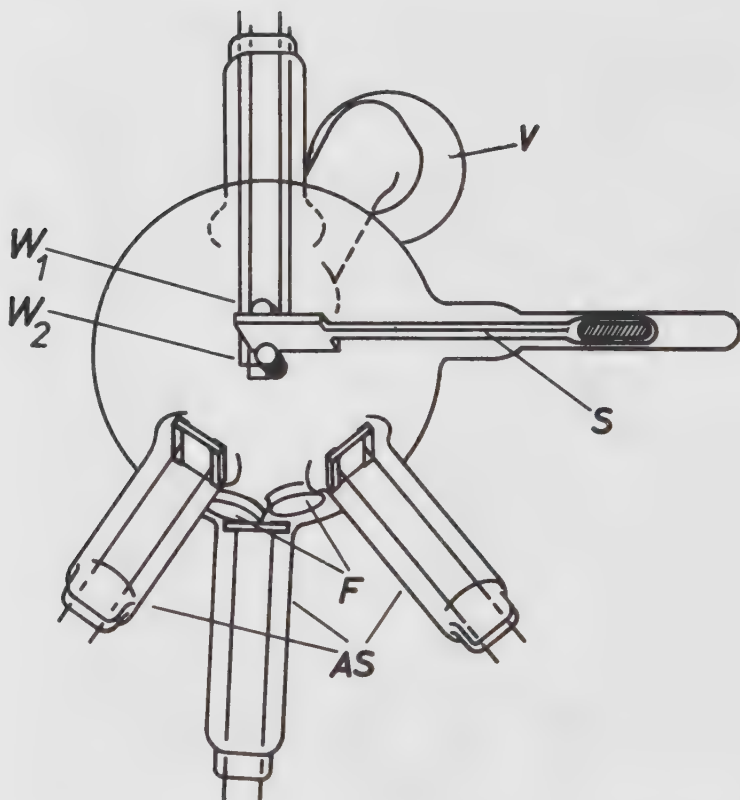


Abb.2 Aufdampfzelle

AS = Ansatzstutzen, F = Fenster

S = Schieber, V = Flansch zur Kopp-

lung an Vakuumapparatur, W₁, W₂ = Wendeln

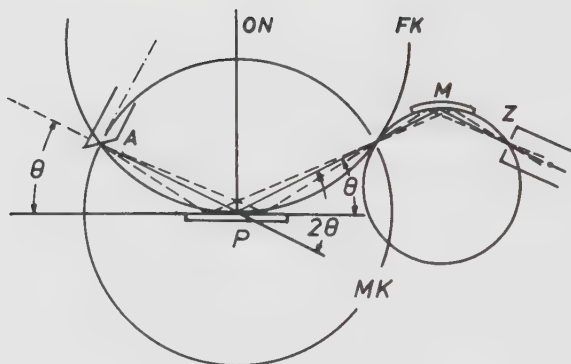
2.3 Röntgenapparatur

Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgen mit Hilfe einer aus einem Großwinkelgoniometer und Texturanalysator bestehenden Diffraktometereinrichtung (Fa. Philips), die an einen Gleichspannungs-Feinstruktur-Röntgenapparat (Fa. C. H. F. Müller, Hamburg, Typ 111) angeschlossen ist. Als Strahlung für die Beugungsversuche dient die $K\alpha$ -Linie einer Kupfer-Feinstrukturrohre mit maximaler Leistungsaufnahme von 800 W. Ein vor dem Zählrohr justierter Monochromator blendet die β - und die Untergrundstrahlung weitgehend aus. Allerdings reicht das Auflösungsvermögen des Monochromators nicht aus, um die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Komponenten zu trennen.

Die Intensitäten werden über ein Proportionalzählrohr mit nachfolgendem Impulshöhendiskriminator registriert. Da die Beugungsanlage mit einem automatischen Schrittschaltwerk und einer Druckereinheit ausgerüstet ist, können die Beugungsreflexe wahlweise kontinuierlich über einen Schreiber registriert oder auch punktweise vermessen werden. Durch hohe Impuls- bzw. Zeitvorwahl läßt sich die Meßgenauigkeit erheblich steigern.

Abb.3 zeigt die Strahlengänge im Großwinkelgoniometer (Typ PW 1050) und Texturanalysator (Typ PW 1078). In beiden Anordnungen wird die Bragg-Brentanosche Fokussierungsbedingung (22) erfüllt. Während im Großwinkelgoniometer nur Intensitätsanteile von Reflexionen an parallel zur Oberfläche ausgerichteten Netzebenen erfaßt werden können, lassen sich mit Hilfe des Texturanalysators auch Reflexionen an gegenüber der Filmoberfläche geneigten Netzebenen untersuchen.

a)



b)

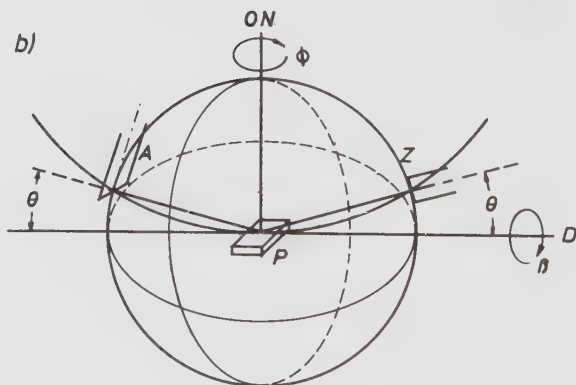


Abb.3 a) Strahlengang im Großwinkel-Goniometer

A = Anode der Cu-Röhre, FK = Fokussierungskreis,
M = Monochromator, MK = Meßkreis, ON = Oberflächennormale, Z = Zählrohrblende, θ = Glanzwinkel

b) Strahlengang im Texturanalysator

A = Anode der Cu-Röhre, D = Drehachse (β),
ON = Oberflächennormale (ϕ), P = Probe,
Z = Zählrohrblende, θ = Glanzwinkel

2.4 Korrekturverfahren

Die punktweise vom Goniometerzählrohr registrierten Impulsraten werden als Ordinaten gegen die entsprechenden Beugungswinkel als Abszissen aufgetragen. Auf diese Weise erhält man beispielsweise das in Abb.4 wiedergegebene Beugungsprofil.

Bedingt durch die Geometrie der Beugungsanordnung und durch die Natur der Röntgenstrahlung, wird wie bei allen spektrometrischen Methoden auch bei der Röntgenbeugung nur ein begrenztes Auflösungsvermögen erzielt. Dies bedeutet, daß die im Zählrohr registrierte Intensitätsverteilung gegenüber der eigentlich zu messenden, durch die Struktur der Filme bedingten Intensitätsverteilung mehr oder weniger ausgeprägte Verzerrungen aufweist. Dennoch ist es möglich, mit Hilfe geeigneter Methoden die oben genannten Fehlereinflüsse rechnerisch zu berücksichtigen und so die unmittelbar von den Filmen herrührenden Reflexprofile zu erhalten.

Diese Methoden beruhen stets auf einem Profilvergleich der unbekannten Probe und eines entsprechenden Eichpräparats (22). Zur quantitativen Formulierung des Problems werden folgende Bezeichnungen eingeführt. Es ist:

- $h(x)$ das gemessene Profil der zu untersuchenden Probe, verzerrt durch instrumentelle und probenabhängige Einflüsse,
- $g(x)$ das gemessene Profil eines möglichst "ideal" aufgebauten Eichkristalls, verzerrt nur durch instrumentelle Einflüsse,
- $f(x)$ das gesuchte physikalische Linienprofil, das die probenabhängigen Einflüsse ohne die instrumentelle Verzerrung beinhaltet.

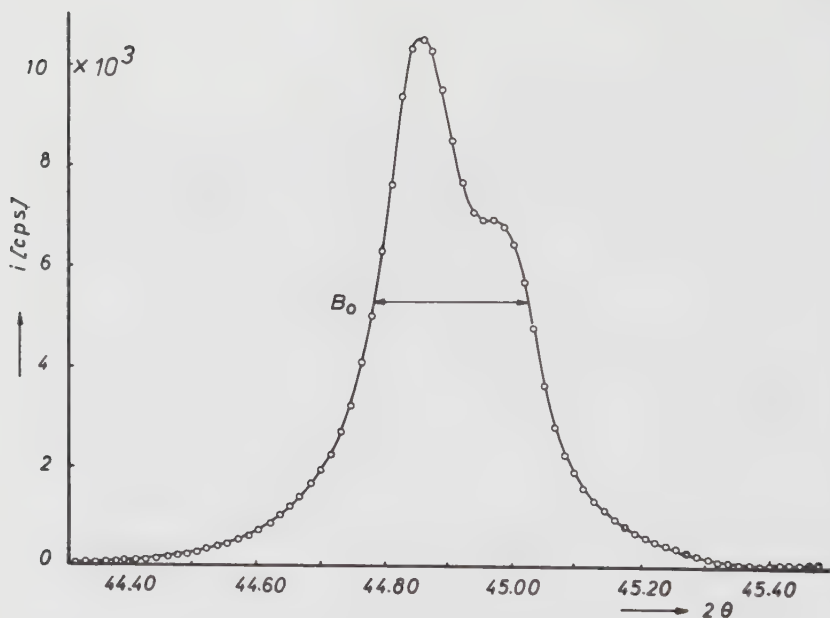


Abb.4. Punktweise vermessener (111)-Reflex des
Nickelfilms Nr. I/5a (s.a. Abschnitt 4.1)

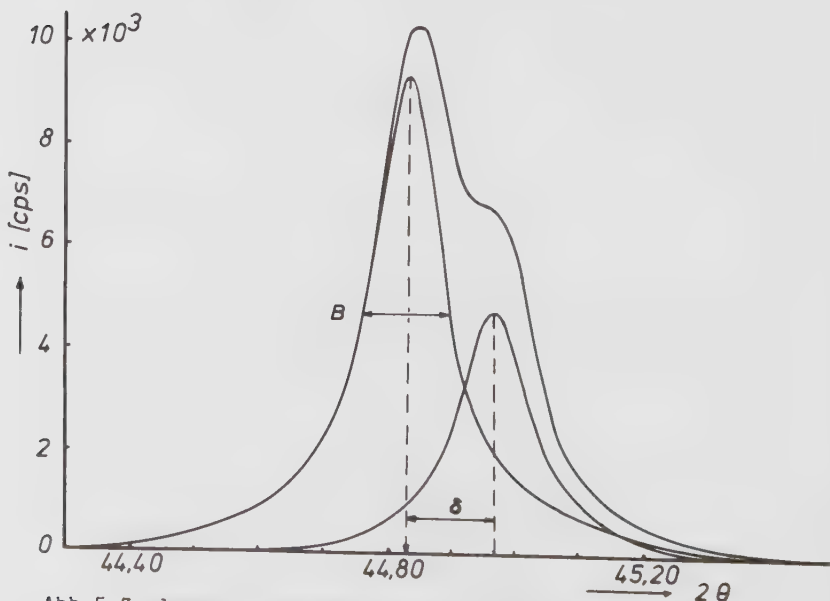


Abb.5 Zerlegung des Reflexes aus Abb.4 in seine $K\alpha_1$ -
und $K\alpha_2$ -Komponenten mittels Fourieranalyse

Zwischen diesen drei Funktionen besteht ein Zusammenhang, der sich mathematisch als Faltungsprodukt oder als Konvolution (23) darstellen läßt.

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y)dy \quad (2.1)$$

Die Schwierigkeit besteht in der Auflösung dieses Faltungsintegrals nach $f(x)$. Dabei liegen die Verhältnisse einfacher, wenn die $K\alpha_1$ -Komponente des Reflexprofils durch eine Cauchy- oder Gaußverteilung beschrieben werden kann. In diesem Falle kann zur Lösung von (Gl.2.1) das Verfahren von Jones (24) herangezogen werden, welches im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben wird. Ist die Bedingung für eine Cauchy- oder Gaußverteilung nicht erfüllt, so läßt sich die Auswertung von (Gl.2.1) nur mit Hilfe einer Fouriertransformation (Abschnitt 2.4.2) durchführen.

2.4.1 Näherungsverfahren

Bei der Anwendung des Näherungsverfahrens nach Jones ist es zunächst erforderlich, die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Komponenten der Reflexprofile voneinander zu trennen. Dabei verfährt man auf folgende Weise:

a) Überlagert sich das Doublett nur schwach, was sich durch eine teilweise Aufspaltung des Profils bemerkbar macht, bestimmt man aus dem gemessenen Profil $h(x)$ unmittelbar die Intensitätsverteilung $h_1(x)$ der $K\alpha_1$ -Komponente (25). Da angenommen werden kann, daß die Linienprofile der $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Komponenten hinsichtlich ihrer Form einander gleich sind und sich nur um einen Amplitudenfaktor $k = 1/2$ unterscheiden, ergibt sich $h(x)$ zu

$$h(x) = h_1(x) + kh_1(x - \delta) \quad (2.2)$$

In (Gl.2.2) ist δ der Abstand zwischen $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Komponente. Die gesuchte Funktion $h_1(x)$ erhält man gemäß der Reihenentwicklung (25)

(2.3)

$$h_1(x) = h(x) - kh(x-\delta) + k^2h(x-2\delta) - k^3h(x-3\delta) + \dots$$

Entsprechend dieser Gleichung kann $h_1(x)$ aus den gemessenen Reflexprofilen leicht auf graphischem Wege ermittelt werden.

b) Bei stärkerer Überlagerung des $K\alpha$ -Doublets, was häufig bei Beugungsreflexen niedriger Ordnung beobachtet wird, beschreibt man zweckmäßigerweise die gemessene und die gesuchte Funktion als Fourierreihen. Die Auswertung erfolgt dann mit Hilfe eines Computerprogramms (Einzelheiten des Programms in Anhang I). Abb.5 zeigt für ein typisches Beispiel die auf diese Weise getrennten Komponenten.

c) Besonders einfach läßt sich der Fall behandeln, bei dem die Überlagerung des $K\alpha$ -Doublets so stark ist, daß sich nur ein symmetrischer Reflex ohne merkliche Schulter ergibt. Dann reicht zur Auswertung eine Trennung der einzelnen Komponenten mit Hilfe des ebenfalls von Jones (24) angegebenen Verfahrens aus, bei dem aus der gemessenen Halbwertsbreite B_0 die $K\alpha_1$ -Halbwertsbreite B unmittelbar aus einer Korrekturkurve (vergl. Abb.6) abgelesen werden kann.

Hat man nun die Halbwertsbreite des $K\alpha_1$ -Reflexes ermittelt, und ist gleichzeitig gewährleistet, daß das $K\alpha_1$ -Reflexprofil mit ausreichender Genauigkeit einer Cauchy- oder Gaußverteilung entspricht, so können die instrumentellen Verzerrungen mit Hilfe der in Abb.7 dargestellten Korrekturkurve eliminiert werden.

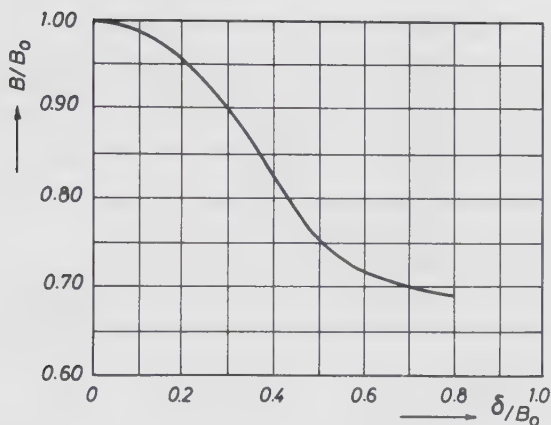


Abb.6 Korrekturkurve zur Berechnung der $K\alpha_1$ -Linienbreite B aus der gemessenen Linienbreite B_0 und dem Abstand δ zwischen $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linie nach Jones (24)

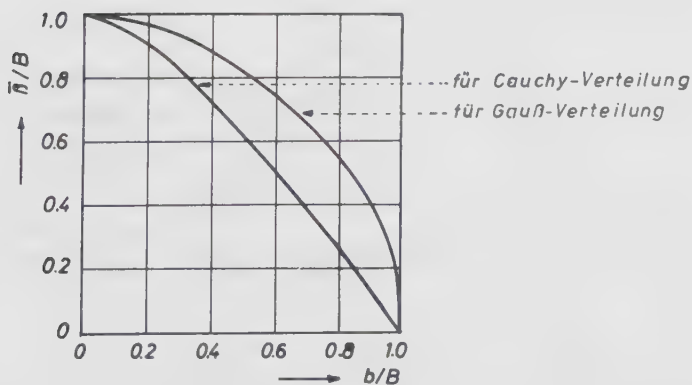


Abb.7 Korrekturkurve zur Berechnung der physikalischen Linienbreite $\bar{B}$ aus der $K\alpha_1$ -Linienbreite B und der instrumentellen Linienbreite b nach Jones (24)

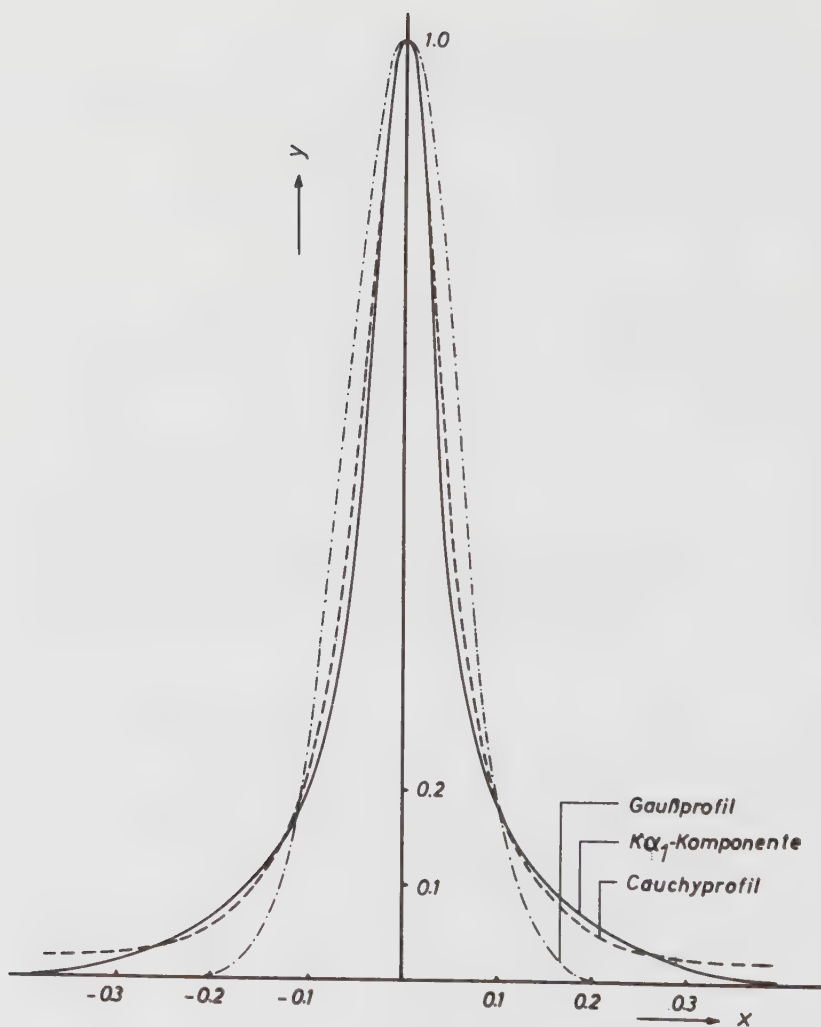


Abb.8 Annäherung der $K\alpha_1$ -Komponente des (111)-Reflexes von Film Nr. I/5a (vergl. Abb.5) durch

a) Cauchyprofil $y = (1 + k^2 x^2)^{-1}$ mit $k = 20$

b) Gaußprofil $y = \exp(-k^2 x^2)$ mit $k = 12$

(Ni-Film vergl. Tab.5, S.74)

Diese Abtrennung der instrumentellen Verzerrungen, die wie bereits oben beschrieben, auf die Geometrie der Beugungsanordnung und die natürliche Linienbreite der verwendeten Röntgenstrahlung zurückzuführen sind, führt dabei zu einer weiteren Verringerung der Halbwertsbreite.

Abb.8 zeigt ein typisches Beispiel für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundenen Beugungsreflexe. Diese lassen sich in den meisten Fällen durch Cauchy- bzw. Gaußverteilungen annähern, wenn auch gewisse Abweichungen dabei nicht zu übersehen sind. Es ist deshalb von besonderem Interesse, die Halbwertsbreiten auch mit Hilfe einer exakten Fourieranalyse der Reflexprofile zu ermitteln. Durch Vergleich mit den an Hand des Jones'schen Näherungsverfahrens gefundenen Linienbreiten sollen so Aussagen über die Fehler gewonnen werden, die das Zugrundelegen einer Cauchyverteilung verursacht.

2.4.2 Fouriertransformation

Man berechnet zur Lösung von (Gl.2.1) nach Stokes (26) zunächst die Fouriertransformierte des Faltungsproduktes. Sie lautet

$$H(t) = \sqrt{2\pi} F(t)G(t). \quad (2.4)$$

Löst man diese Gleichung nach $F(t)$ auf, so erhält man nach Rücktransformation

$$\mathcal{F}^{-1}[F(t)] = f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(t)}{G(t)} \exp(-ixt) dt \quad (2.5)$$

Wegen der punkweisen Vermessung der Beugungsreflexe ist es zweckmäßig, das Integral durch die Summe anzunähern. Diese ergibt sich zu:

$$f(x) = \frac{1}{a} \int_t \frac{H(t)}{G(t)} \exp(-2\pi i x t/a) \quad (2.6)$$

Hierin berechnen sich die Koeffizienten $H(t)$ und $G(t)$ zu (23) :

$$H(t) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} h(x) \exp(2\pi i x t/a) dx \quad (2.7)$$

und

$$G(t) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) \exp(2\pi i x t/a) dx, \quad (2.8)$$

wobei a die Intervalllänge bedeutet. Nur innerhalb der Intervallgrenzen sind die Funktionen f und g von Null verschieden.

Bei der Berechnung der gesuchten Funktion $f(x)$ ist auf diese Weise eine Trennung des $K\alpha$ -Doubletts nicht erforderlich, da sich die mit der Überlagerung einhergehende Verzerrung auf Meßfunktion und Eichfunktion im gleichen Maße auswirkt und somit auf das Ergebnis der Entfaltung keinen Einfluß hat. Abb.9 zeigt die Funktion $f(x)$, auch physikalisches Linienprofil genannt, welche nach (Gl.2.6) aus der in der gleichen Abbildung dargestellten Meß- und Eichfunktion berechnet wurde (die Meßfunktion ist identisch mit dem in Abb.4 wiedergegebenen Reflex; Einzelheiten des zur Auswertung von (Gl.2.1) erstellten Computerprogramms können dem Anhang II entnommen werden).

Man entnimmt dem in Abb.9 dargestellten physikalischen Linienprofil eine Halbwertsbreite von $0,117^\circ$. Für den gleichen Reflex ergibt sich nach dem in Abschnitt

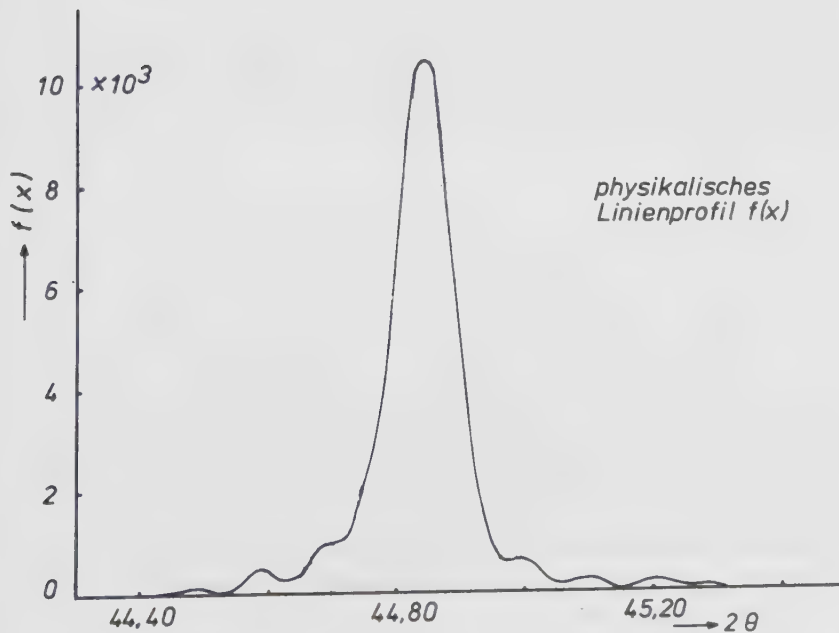
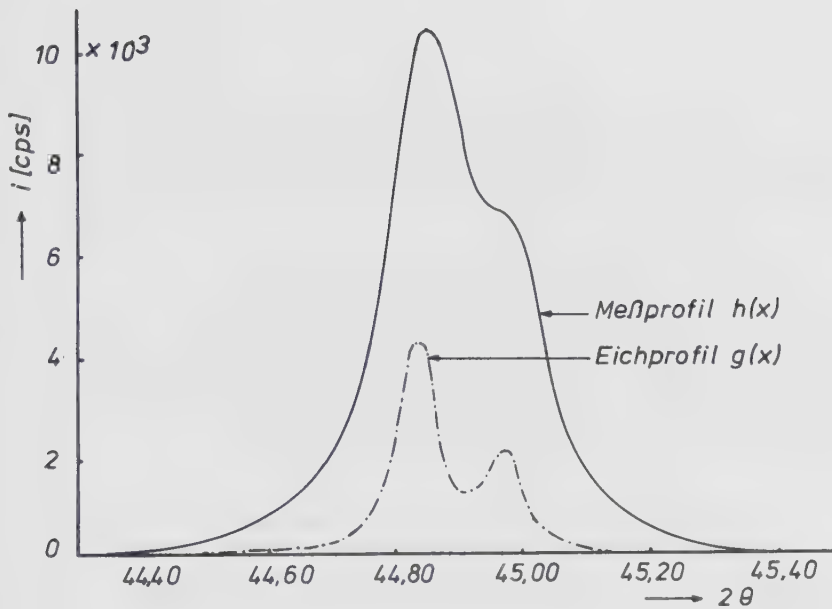


Abb.9 Ermittlung des physikalischen Linienprofils $f(x)$
über Fourier-Methoden

2.4.1 besprochenen, für Cauchyprofile gültigen Näherungsverfahren ein entsprechender Wert von $0,116^\circ$. Man erkennt, daß sich die Ergebnisse im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht unterscheiden.⁺⁾

Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß der Informationsgehalt einer Fourieranalyse dem Informationsgehalt, der aus Näherungsmethoden gewonnen wird, überlegen ist, wenn die Reflexe der $K\alpha_1$ -Komponenten Asymmetrien aufweisen. Dann ist es möglich, durch Analyse des gesamten Reflexprofils zusätzliche Aussagen über Art und Ausmaß von Stapelfehlern in den Filmen zu erhalten (27, 28).

In der Literatur finden sich viele Beispiele, in denen auch für Filme solche Asymmetrien nachgewiesen werden konnten (29, 30). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden allerdings stets nur symmetrische Reflexe beobachtet. Offensichtlich sind also die Stapelfehlerdichten in den Filmen auf Grund der gewählten Herstellungsparameter vernachlässigbar klein, wie auch die Analyse der Gitterverzerrungen (Abschnitte 3.2.2, 3.4, 4.2) zeigen wird.

⁺⁾ Gewisse Schwierigkeiten bei der Festlegung des Untergrundes bereitet die Tatsache, daß das mittels Entfaltung erhaltene Linienprofil noch deutliche Nebenmaxima aufweist. Dieser Effekt ist auf die endliche Zahl der berücksichtigten Fourierkoeffizienten zurückzuführen. Der Fehler, den man bei der Ermittlung der Halbwertsbreiten durch die Unschärfe des Untergrundes macht, beträgt jedoch nur maximal 2%.

2.5 Auswertung

In den folgenden Abschnitten soll über Methoden berichtet werden, nach welchen sich aus den korrigierten Linienbreiten der Beugungsreflexe Rückschlüsse auf die strukturellen Verhältnisse in den Filmen ziehen lassen. Da die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Filme zum Teil sehr dünn sind, ist bei der Auswertung zu berücksichtigen, daß die an den Trägern gebeugten Röntgenstrahlen durch die Filme keine nennenswerte Schwächung erfahren. So werden beispielsweise bei der Verwendung von Siliziumeinkristallen als Trägersubstanzen neben den von den aufgedampften Metallfilmen herrührenden Beugungsintensitäten stets auch die um den Faktor 10^5 intensitätsstärkeren Trägerreflexe registriert. Nur wenn die Film- und Träger-Reflexe weit genug auseinander liegen und eine gegenseitige Überlagerung ausgeschlossen werden kann, ist eine Auswertung sinnvoll.

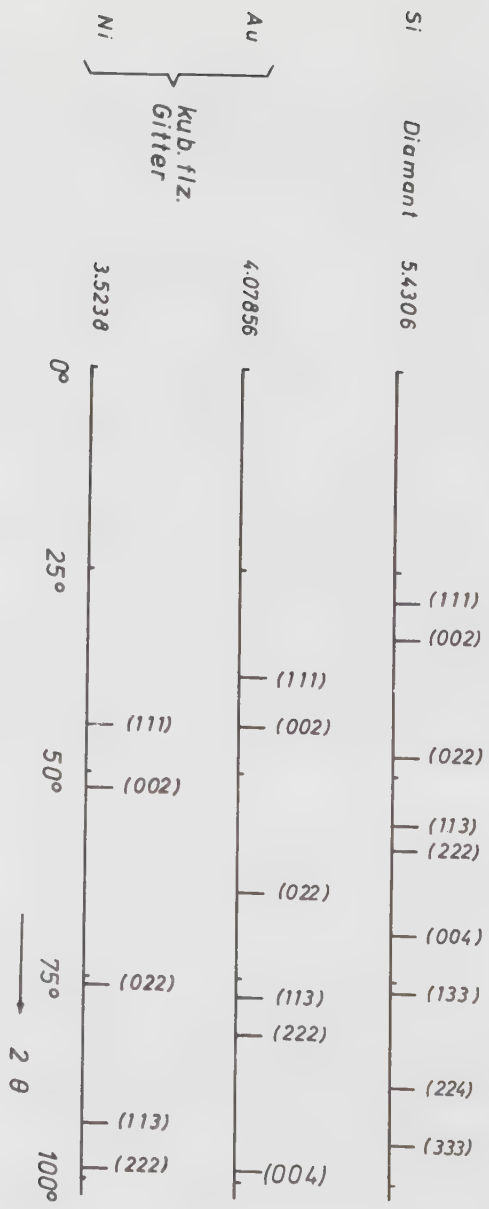
In Tab.1 sind die Winkellagen der Beugungsreflexe wiedergegeben, wie sie theoretisch für die benutzten Träger- und Aufdampfelemente berechnet wurden (31). Wie man erkennt, ist nur in wenigen Fällen mit einer teilweisen Überlagerung von Reflexen höherer Ordnung zu rechnen.

2.5.1 Eichung und Gitterkonstantenbestimmung

Zu Beginn der röntgenographischen Untersuchungen wird zunächst die Justierung der Diffraktometereinrichtung durch Eichmessungen überprüft. Als Eichsubstanzen dienen im vorliegenden Fall ein 0,5 mm dickes, bei ca 1000°C im UHV getempertes Blech aus spektralreinem Nickel (Fa. Johnson, Matthey & Co., London) bzw. kompakte Goldeinkristalle (Fa. MRC, München) verschiedener Schnittflächenorientierung.

Element Gittertyp Gitterkonstante (31) [Å]

Winkellagen der Beugungsreflexe



Tab.1 Gittertypen, Gitterkonstanten, Winkellagen der Beugungsreflexe von Elementen, welche in vorliegender Arbeit als Träger- oder Aufdampfmaterial benutzt werden

Nach dem in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Verfahren (25) werden die gemessenen Reflexe in ihre $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Komponenten zerlegt. Aus den gefundenen Winkellagen der $K\alpha_1$ -Komponenten und der entsprechenden Wellenlänge der Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung von 1,5405 Å (31) lassen sich die Gitterkonstanten nach der Bragg'schen Gleichung berechnen. Diese lautet für ein kubisches Kristallsystem:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.9)$$

θ = Glanzwinkel

a = Gitterkonstante

h, k, l = Millersche Indizes

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung⁺) (s. S.29)

Die nach (Gl.2.9) berechneten Werte sind in Abb.10a und 10b gegen den Quotienten $\cos^2\theta/\sin\theta$ aufgetragen. Diese Darstellung empfiehlt sich, um systematische Fehler bei Gitterkonstantenbestimmungen zu eliminieren (32,33). Nach Neff(22) ändert sich die Gitterkonstante a unter dem Einfluß solcher Fehler für ein hinreichend dickes Präparat gemäß:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\bar{\epsilon} \cot \theta}{3} + \frac{\cos^2 \theta}{4R\mu} + \frac{\xi^2 \cot 2\theta \cot \theta}{48} + \frac{S}{R} \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \quad (2.10)$$

$\bar{\epsilon}$ = halber Öffnungswinkel des einfallenden Strahlenbündels

μ = Adsorptionskoeffizient

R = Meßkreisradius

ξ = Gesamthöhendivergenz

S = Abweichung vom Meßkreiszentrum

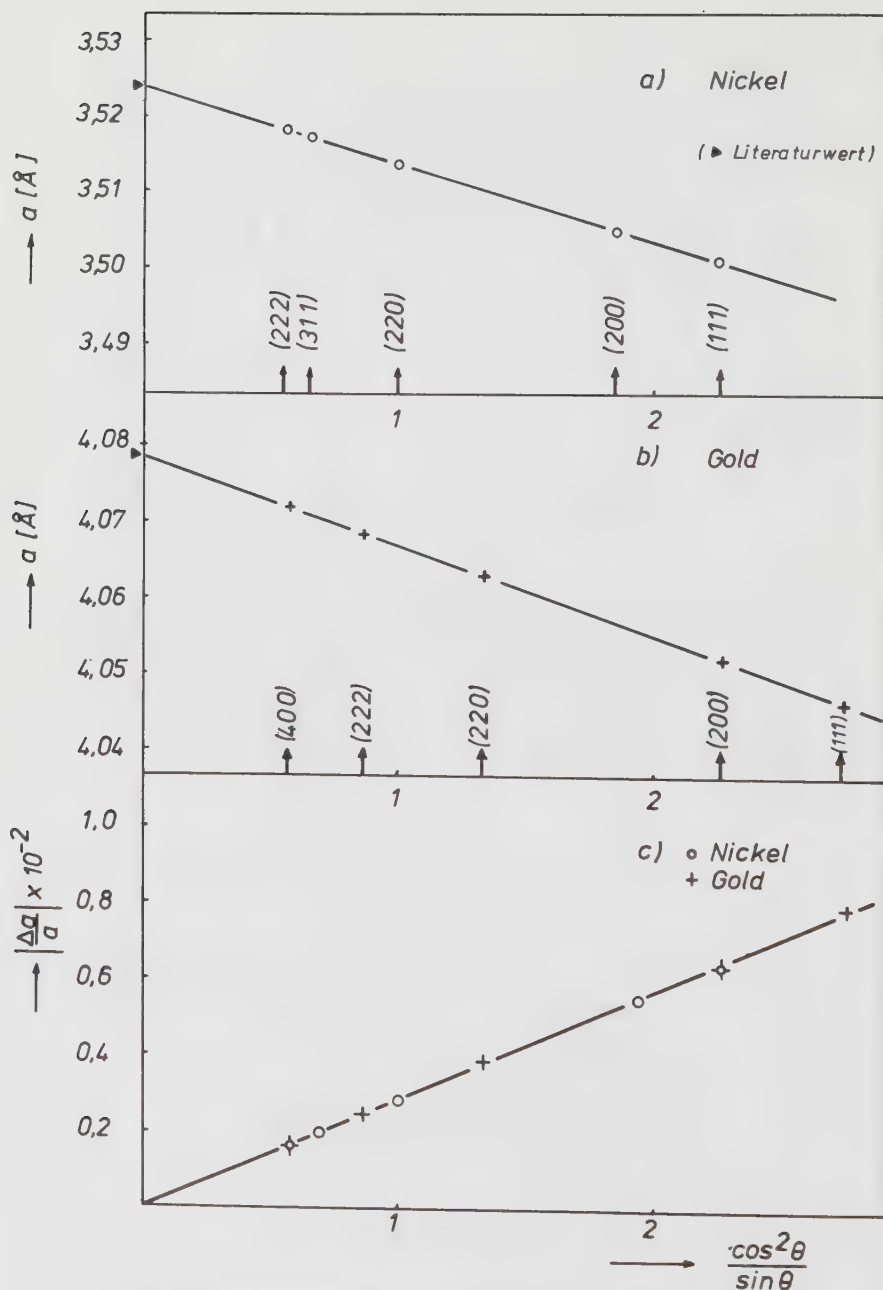


Abb.10 Eichmessungen am Nickelblech (a) bzw. an den Goldeinkristallen (b). Zusätzliche Auftragung der relativen Gitterkonstantenerniedrigung über der gleichen Abszisse (c)

Die vier Summanden in (Gl.2.10) berücksichtigen der Reihe nach den Einfluß des ebenen Präparats, der Präparatabsorption, der Vertikaldivergenz der Röntgenstrahlen sowie der exzentrischen Präparatanordnung.

Überwiegt der Einfluß der exzentrischen Präparatanordnung, sollte sich nach (Gl.2.10) für alle untersuchten Proben derselbe lineare Zusammenhang zwischen der Gitterkonstantenänderung Δa und dem Quotienten $\cos^2\theta/\sin\theta$ ergeben. Abb.10c zeigt, daß dies experimentell tatsächlich gefunden wird. Ferner zeigen die auf Null extrapolierten Werte für die Gitterkonstanten in den Abb.11a-b eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (31). Eine ausreichende Justierung der Beugungsanlage ist somit gewährleistet.

Die Gitterkonstantenbestimmung an den aufgedampften Metallfilmen geschieht in völlig analoger Weise. Im Gegensatz zu den verwendeten Eichsubstanzen, welche auf Grund der Herstellungsbedingungen keine Gitterverzerrungen aufweisen können, sind solche bei den zu untersuchenden Filmen nicht auszuschließen. Ihr Auftreten macht sich dann, wie im folgenden Abschnitt beschrieben, durch charakteristische Linienverschiebungen bemerkbar.

⁺) Bei starker Überlagerung des $K\alpha$ -Doublets oder bei starker Reflexverbreiterung durch probebedingte Einflüsse wird die Wellenlänge der $K\alpha$ -Mischstrahlung ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) (31) verwendet, in allen übrigen Fällen die Wellenlänge der $K\alpha_1$ -Strahlung

2.5.2 Gitterverzerrungen und Kristallitgrößen

Auf Grund von Stapelfehlern sind Änderungen der Gitterkonstanten zu erwarten, deren Ausmaß stark von dem jeweils untersuchten Reflex abhängt (34, 35).

Bei früheren Untersuchungen (29, 36, 18) wurde gefunden, daß Gitterverzerrungen in polykristallinen, auf Glasträger aufgedampften Filmen im wesentlichen auf thermisch induzierte Spannungen (37) zurückzuführen sind. Die thermisch induzierten Spannungen entstehen, wenn sich der Film während des Aufdampfprozesses oder beim Tempern erhitzt und nach Beendigung des Aufdampfens wieder auf Raumtemperatur abkühlt. Infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Unterlage kann der Film in diesem Fall in der Filmebene gedehnt werden, was je nach Kristallitorientierung unterschiedlich starke Gitterkontraktionen senkrecht zur Filmebene bewirkt (37, 38).

In Abb.11 sind die theoretisch berechneten Werte der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Glanzwinkel wiedergegeben. Während infolge äußerer- und Verformungsstapelfehler je nach Kristallitorientierung sowohl eine Erhöhung als auch Abnahme der Gitterkonstanten bezüglich des Mittelwerts (34, 35) beobachtet werden sollte, ist im Fall der thermisch induzierten Spannung immer nur eine Abnahme zu erwarten.

Als weitere Folge von Stapelfehlern sollten neben Linienverschiebungen auch Reflexverbreiterungen auftreten, die je nach Art der vorliegenden Stapelfehler symmetrisch oder asymmetrisch sein können (39). Wie bereits erwähnt, treten in der vorliegenden Arbeit jedoch nur symmetrische Verbreiterungen auf.

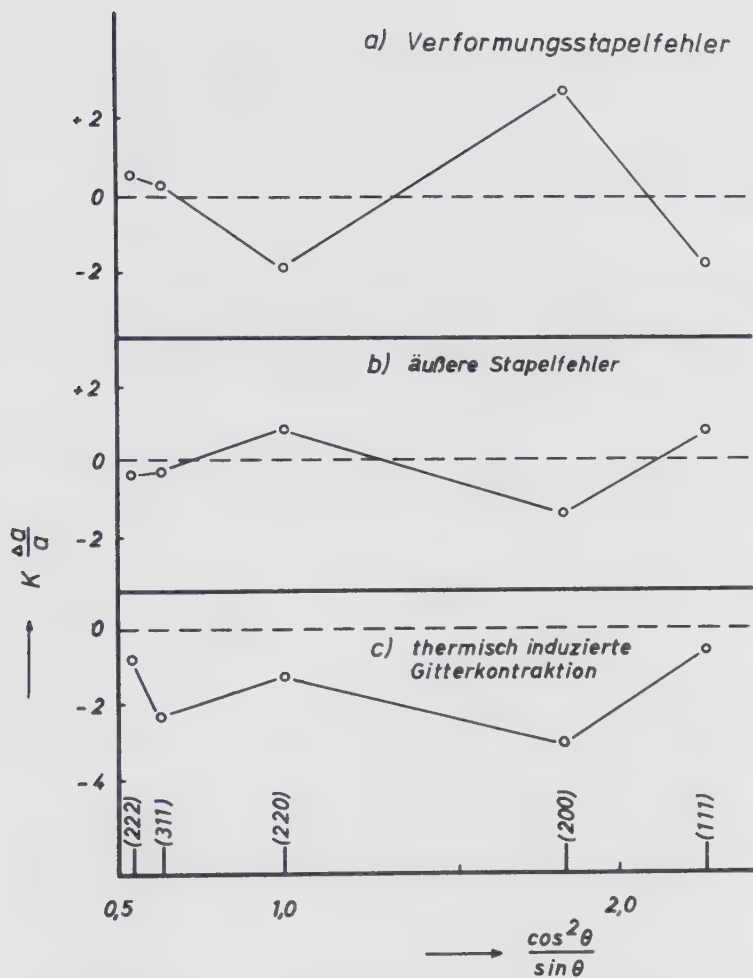


Abb.11 Abhängigkeit der Gitterkonstanten a von der Kristallorientierung (hkl)

a) berechnet für Verformungsstapelfehler

b) berechnet für äußere Stapelfehler

c) berechnet für thermisch induzierte Gitterkontraktionen

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Kristallite in den Filmen auf Grund ihrer Kleinheit ebenfalls eine Reflexverbreiterung hervorrufen, die sich dem Einfluß der Stapelfehler überlagert. Es ist deshalb wünschenswert, beide Verbreiterungseinflüsse voneinander zu trennen.

Die Trennung erfolgt mit Hilfe der Scherrerschen Beziehung über die nach den Abschnitten 2.4.1 und 2.4.2 ermittelten physikalischen Linienbreiten. Da die Linienprofile eine symmetrische Gestalt besitzen und somit durch Cauchy- oder Gaußverteilungsfunktionen angenähert werden können, gilt entweder

$$\bar{\beta} = \frac{K}{D} \lambda \frac{1}{\cos \theta} + \frac{\Delta a}{a} \tan \theta \quad \text{(Cauchyscher Typ)} \quad (2.11)$$

oder

$$\bar{\beta} = \left(\frac{K}{D} \lambda \right)^2 \frac{1}{\cos^2 \theta} + \left(\frac{\Delta a}{a} \right)^2 \tan^2 \theta \quad \text{(Gaußscher Typ)} \quad (2.12)$$

D = mittlere Kristallitgröße

$\bar{\beta}$ = physikalische Linienbreite

K = Scherrersche Konstante (0,9)

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

$\frac{\Delta a}{a}$ = durch Gitterverzerrungen hervorgerufene mittlere relative Änderung der Gitterkonstanten

In diesen Gleichungen repräsentieren der erste Summand den Beitrag zur Linienverbreiterung, der von der geringen Kristallitgröße hervorgerufen wird, der zweite Summand den Einfluß von Gitterverzerrungen (40). Zur Trennung der beiden Einflüsse trägt man $\bar{\beta} \cos \theta$ gegen $\sin \theta$ bzw. $\bar{\beta}^2 \cos^2 \theta$ gegen $\sin^2 \theta$ graphisch auf.

Die Steigung der Geraden, auf welcher die berechneten Werte liegen sollten, ist dann ein Maß für die Gitterverzerrungen, während die mittlere Kristallitgröße durch Extrapolation auf $\theta = 0^\circ$ gefunden wird.

In vielen Fällen wurde allerdings beobachtet, daß die einzelnen Meßpunkte stärkere Abweichungen vom Geradenverlauf zeigen (18,36,41). Dieser Effekt kann im Prinzip sowohl durch Stapelfehler (34,42) als auch durch eine unterschiedliche Form (43) oder Größe (36) der verschiedenen orientierten Kristallite erklärt werden.

2.5.3 Kristallitorientierung

Bezüglich des eingangs genannten Problems, Festkörperoberflächen mit definierter geometrischer Anordnung der Oberflächenatome herzustellen, ist die Frage nach der Orientierung der Kristallite von besonderem Interesse.

Häufig wird beobachtet, daß die Kristallite in den Filmen hinsichtlich ihrer räumlichen Anordnung statistisch ungeordnet vorliegen. Sie bilden so einen **p o l y - k r i s t a l l i n e n** Film.

Liegen die Kristallite mit einer kristallographisch gleichwertigen und definierten Richtung $[hkl]$ einander parallel und nehmen so eine bestimmte Vorzugsorientierung ein, so spricht man von einer **e i n f a c h e n F a - s e r t e x t u r** (44). Die ausgezeichnete kristallographische Richtung, die als Faserachse bezeichnet wird, ist dann als unendliche Drehachse aufzufassen, um die die Kristallite beliebig gegeneinander verdreht vorliegen.

Möglich sind aber auch Anordnungen, in denen zwei verschiedene Ausrichtungen von den Kristalliten bevorzugt werden, wobei ihr mengenmäßiger Anteil an der einen oder anderen Orientierung in weiten Bereichen variieren kann. Diese Textur wird als **d o p p e l t e F a s e r t e x -**

t u r (44) bezeichnet.

Die höchste Ordnungsstufe ist erreicht, wenn alle Kristallite zueinander parallel liegen und so eine e i n k r i s t a l l ä h n l i c h e F o r m a t i o n einnehmen.

Diese vier genannten Orientierungsmöglichkeiten stellen natürlich nur idealisierte Grenzfälle dar, zwischen denen Übergänge beliebig möglich sind.

Die Bestimmung der Kristallitorientierung erfolgt mit der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Diffraktometer-einrichtung an Hand von Intensitätsbetrachtungen. Da die Intensität eines Reflexes proportional zur Anzahl der beim Beugungsvorgang erfaßten Netzebenen ist, können mit dem Großwinkelgoniometer nur Angaben über die Zahl der Kristallite gemacht werden, deren Netzebenen parallel zur Filmoberfläche ausgerichtet sind. Als Maß für die Intensität eines Beugungsreflexes läßt sich in guter Näherung die ausplanimetrierte Profilfläche zwischen Kurvenzug und Untergrund verwenden.

Aussagen über Kristallitverkipnungen, doppelte Fasertexturen, Texturstreuungen sowie über das Ausmaß der einkristallähnlichen Ausrichtung lassen sich allerdings aus solchen Intensitätsmessungen nicht ableiten, vielmehr muß zu diesem Zweck eine Texturanalyse durchgeführt werden. Hier registriert ein Schreiber bei festgehaltenem Glanzwinkel die gebeugte Strahlung in Abhängigkeit vom Neigungswinkel β und Azimut ϕ (s.a. Abb. 3b). Wie bei der Goniometeranordnung werden dabei grundsätzlich nur Intensitäten erfaßt, die bei dem vorgegebenen Glanzwinkel an entsprechenden, senkrecht zum Meßkreis liegenden Netzebenen reflektiert werden. Durch Drehungen β und ϕ um die Achsen D und ON können jedoch auch alle gegen die Filmoberfläche geneigten Netzebenen in Reflexionsstellung gebracht werden.

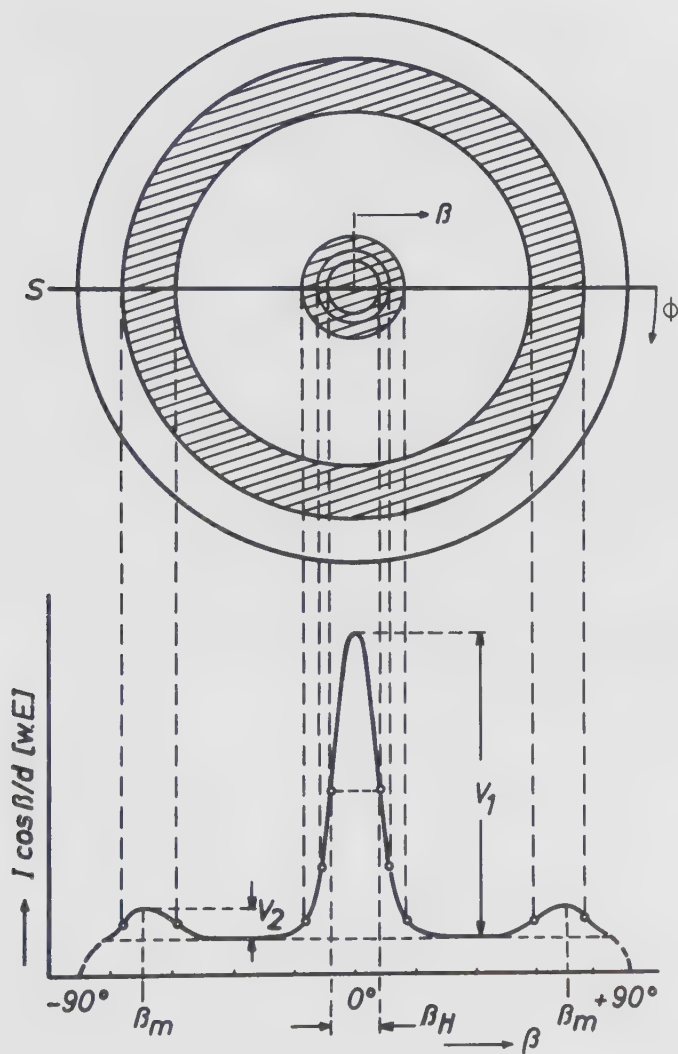


Abb.12 Polfigur mit zugehörigem Texturprofil
(schematische Darstellung)

Trägt man die gemessenen Intensitäten in das Netz einer stereographischen Projektion ein und verbindet Punkte gleicher Intensität zu Höhenlinien, so erhält man eine für die Kristallitorientierung charakteristische Polfigur (22). Da für verschiedene Neigungswinkel jeweils unterschiedliche effektive Schichtdicken $d/\sin\beta$ bei der Beugung zu berücksichtigen sind, werden als Intensitäten stets die Werte $I\sin\beta/d$ in die Polfigur eingetragen.

Ein besonders einfaches Bild der Intensitätsabhängigkeit vom Neigungswinkel β bei konstant gehaltenem Azimut ϕ vermittelt das sogenannte Texturprofil, welches die Intensitätsverteilung längs des Schnittes S durch den Mittelpunkt der Polfigur wiedergibt. Abb.12 zeigt schematisch ein Beispiel für eine Polfigur mit zugehörigem Texturprofil. Als ergänzende Informationen für die Diskussion der Kristallitorientierung, welche mit der zuvor behandelten Goniometeranordnung nicht erhalten werden können, dienen die aus der Texturanalyse gewonnenen Daten über die radialen Reflexbreiten und Winkellage des Nebenmaximums.

3. Das System Gold - Silizium

Voruntersuchungen (45) an diesem System zeigten, daß Goldfilme von etwa 400 Å Dicke, welche auf Glas- oder Siliziumeinkristallträger aufgedampft worden waren, eine {111}-Vorzugsorientierung aufwiesen, die bei einer starken Glühbehandlung der Siliziumkristalle vor dem Bedampfen ($T \approx 1200$ K) besonders ausgeprägt war. Dabei mußte allerdings die Frage offen bleiben, inwieweit die Schichtdicke des Films und die Orientierung des Trägermaterials die Struktureigenschaften beeinflußt. Zur Klärung dieser Fragen werden in der vorliegenden Arbeit Goldfilme mit Schichtdicken im Bereich von 40 - 350 Å auf unterschiedlich orientierte Siliziumträger aufgedampft und die Struktur auf röntgenographischem Wege ermittelt. Die Ergebnisse werden dann unter Berücksichtigung von LEED-, Auger- und Widerstandsmessungen diskutiert.

3.1 Herstellung der Goldfilme

Als Trägersubstanzen für die aufzudampfenden Filme dienen Siliziumeinkristalle (Fa. Wacker, Burghausen) der Schnittflächenorientierung {111}, {110} und {100} sowie Glasplatten. Während letztere mit Chromschwefelsäure gereinigt werden,ätzt man die Siliziumplatten nach dem üblichen Verfahren (46) in einem Gemisch aus Essigsäure, Flußsäure und Salpetersäure. Nach Einsetzen der Träger in die dazu vorgesehenen Halterungen und Einschmelzen der mit spektralreinem Gold (Fa. MRC., München) belegten Wolframwendel wird die Zelle zum Evakuieren und Ausheizen an die in Abschnitt 2.1 beschriebene Vakuumapparatur angeflanscht. Bei einem Druck unterhalb 1×10^{-8} Torr erfolgt dann durch Glühen bei einer Temperatur von etwa 1200 K die Reinigung der kontaktierten Kristalle.

Nach Beendigung dieses Reinigungsvorgangs, welcher etwa 20 min dauert, ist der Druck auf Werte kleiner als 5×10^{-10} Torr abgesunken.

Das Aufdampfen des Goldes kann nun nach zwei etwas unterschiedlichen Verfahren erfolgen:

- a) Der Trägerkristall wird nach Beendigung des Glühvorgangs auf Raumtemperatur abgekühlt und dann ohne Unterbrechung mit dem zu untersuchenden Film bedampft.
- b) Der Trägerkristall wird nach leichtem Absenken der Glühtemperatur auf etwa 1000 K für eine bestimmte Zeit, die einer Schichtdicke von $20 \text{ \AA}$ entspricht, mit Gold bedampft. Ist dieser Glüh- und Bedampfungsvorgang beendet, läßt man die Träger auf Raumtemperatur abkühlen, wobei sich ein Enddruck von kleiner als 5×10^{-10} Torr einstellt. Erst jetzt werden die zu untersuchenden Goldfilme bis zur gewünschten Schichtdicke aufgedampft.

Die in (b) geschilderte Vorbehandlung der Träger führt zu einer außergewöhnlich gut ausgeprägten $\{111\}$ -Ausrichtung der Kristallite, wie in den folgenden Abschnitten noch ausführlich gezeigt wird. Nur mit dieser Methode ist es möglich, Filme herzustellen, die auch bei Schichtdicken unterhalb $40 \text{ \AA}$ noch genügend Intensität reflektieren, um röntgenographisch untersucht werden zu können.

Allerdings besitzt diese Herstellungsmethode einen gewissen Nachteil: Bei extrem kleinen Schichtdicken macht sich ein Röntgenreflex störend bemerkbar, der durch die Golddotierung des Siliziums vor dem eigentlichen Bedampfen verursacht wird. Dieser relativ scharfe Zusatzreflex läßt sich bei der Analyse der mit Hilfe des Großwinkelgoniometers erhaltenen Beugungsreflexe sowohl auf

Grund der geringen Halbwertsbreite als auch mit Hilfe von Vergleichsmessungen an dotierten, aber sonst unabgedampften Trägern bis zu Filmdicken von etwa $40 \text{ \AA}$ bequem eliminieren. Bei noch geringeren Filmdicken bereitet diese Trennung wegen der geringen Intensität des vom Film gebeugten Röntgenstrahls größere Schwierigkeiten.

Bei der Texturanalyse ist eine Identifizierung beider Reflexkomponenten auch bei Filmdicken von $40 \text{ \AA}$ noch mit Fehlern behaftet. Deshalb werden hier nur Reflexe von Filmen ausgewertet, deren Schichtdicken oberhalb $90 \text{ \AA}$ liegen.

Da die Filme für alle Versuche mit gleicher Stromstärke von ein und derselben mit Gold belegten Wendel abgedampft werden, können die Schichtdicken mit Hilfe einer zuvor durchgeführten gravimetrischen Eichmessung über die jeweiligen Aufdampfzeiten bestimmt werden. Auf eine colorimetrische Analyse (6) der Goldmengen wird verzichtet, da diese bei den vorliegenden sehr geringen Substanzmengen wesentlich ungenauere Ergebnisse liefern würde.

Tab.2 gibt eine Übersicht über die Herstellungsbedingungen der in dieser Arbeit ausführlich diskutierten Beispiele, die als repräsentativ für das Verhalten aller untersuchten Goldfilme angesehen werden können. Für jedes dieser ausgewählten Beispiele wurde mindestens eine Reproduktionsmessung durchgeführt.

Tab.2 Herstellungsbedingungen der untersuchten Goldfilme

Film-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	
Schichtdicke	350	230	90	45	90 - 100				
Träger	Si(111)				Si(110)	Si(100)	Si(111)	Glas	
Glühtemperatur [K]		1200			600				
Glühdauer [min]		20							
Vorbehandlung der Träger	Dotierung mit Au	+	+	+	+	+	-	-	
	Dotierungs- dauer [min]	6,6				-			-
	Dotierungs- temperatur [K]	1000				-			-
	Restgasdruck b. Aufdampfen	[Torr] 5 x 10 ⁻¹⁰							
Aufdampfge- schwindigkeit	[Å/min] 2 - 4								
Haftung von Film auf Träger	sehr gut								
systematisch variierte Herstellungs- parameter	Schichtdicke	+	+	+	+				
	Trägerdotierung		+			+			
	Trägermaterial u. Vorbehandlung		+				+	+	
		schlecht							

3.2 Einfluß der Schichtdicke

Der Schichtdickeneinfluß auf die Filmstruktur wird am Beispiel der in Tab.2 aufgeführten Goldfilme Nr.1-3 untersucht (auf eine Auswertung des Films Nr.4 wird hier aus den am Ende des vorigen Abschnitts genannten Gründen verzichtet). Bei diesen Filmen sind mit Ausnahme ihrer Schichtdicken alle übrigen Herstellungsparameter sorgfältig konstant gehalten worden.

Bei der Untersuchung dieser Filme mit dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Großwinkelgoniometer zeigt sich, daß lediglich an den $\{111\}$ -Netzebenen Reflexionen erster und höherer Ordnung erfolgen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind zwar für die Filme Nr.1-2 auch $\{200\}$ -Reflexe noch schwach nachzuweisen, doch beträgt das Intensitätsverhältnis $I_{(200)}/I_{(111)}$ weniger als 1%. In allen Fällen liegt also eine stark ausgebildete $\{111\}$ -Vorzugsorientierung vor.

3.2.1 Kristallitorientierung

Zur weiteren Untersuchung dieser Vorzugsorientierung werden die Filme in den in Abschnitt 2.5 beschriebenen Texturanalysator eingesetzt und die Meßergebnisse nach dem in Abschnitt 2.5.3 angegebenen Verfahren ausgewertet. Auf diese Weise erhält man Polfiguren und Texturprofile, wie sie für das Beispiel des Goldfilms Nr.3 in Abb.13 dargestellt sind.

Die in dieser Abbildung wiedergegebenen Intensitätsverhältnisse sind charakteristisch für das Vorliegen einer nahezu einkristallinen Filmstruktur. Neben einem starken Hauptreflex bei $\beta = 0^\circ$ findet man drei weitere, gut ausgebildete Nebenreflexe bei einem Neigungswinkel $\beta = 70,5^\circ$ (47). Der Hauptreflex ist durch Beugung der Röntgenstrahlung an $\{111\}$ -Netzebenen zu erklären, welche parallel zur Unterlage ausgerichtet sind. Die drei um 120° gegeneinander versetzten Nebenmaxima rühren von Reflexionen an $(\bar{1}11)$ -,

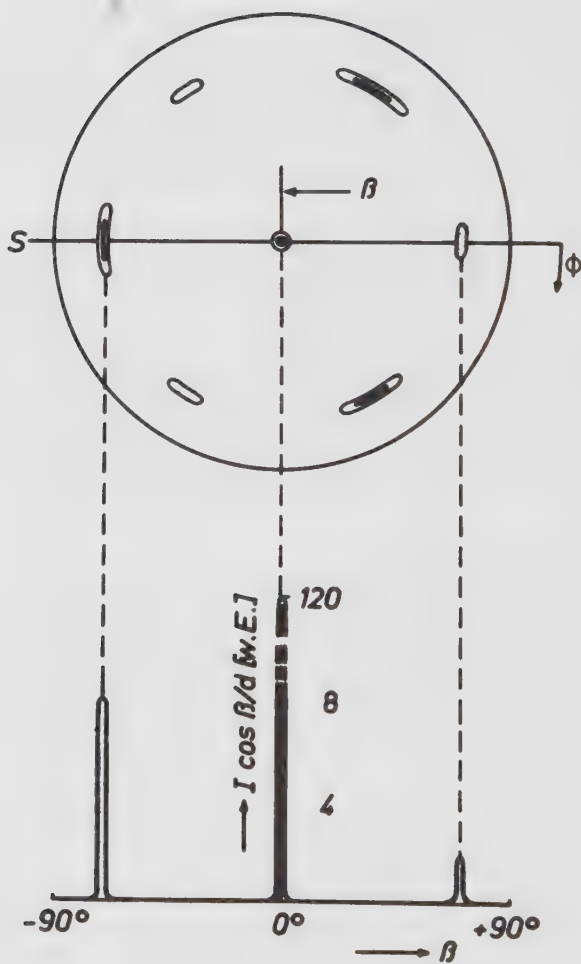


Abb.13 (111)-Polfigur mit Texturprofil für
den Goldfilm Nr. 3

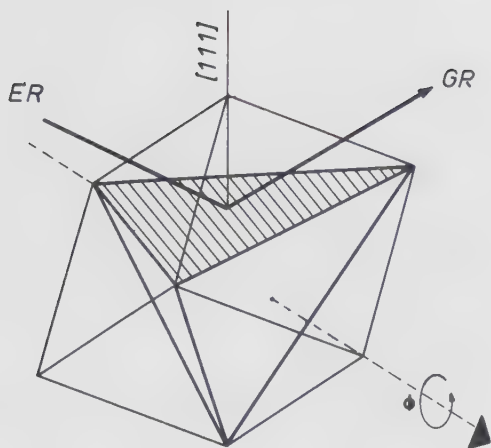


Abb.14 Veranschaulichung der Dreizähligkeit einer (111) -Polfigur bei $\beta = 70,5^\circ$
(ER = einfallender -, GR = gebeugter Röntgenstrahl)

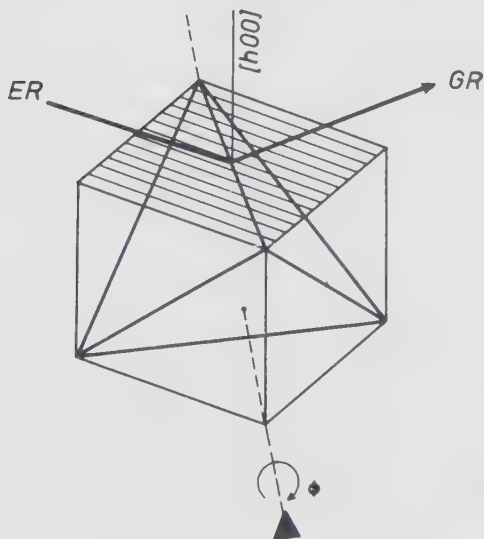


Abb.15 Veranschaulichung der Dreizähligkeit einer (200) -Polfigur

($1\bar{1}1$)- und ($11\bar{1}$)-Netzebenen her, wie an Hand von Abb.14 erläutert werden soll.

Diese Darstellung zeigt einen Ausschnitt aus dem kubischen Gitter, sowie die räumliche Lage der $\{111\}$ -Netzebenen. Ferner ist eine der Raumdiagonalen (gestrichelt) eingezeichnet, die in diesem System $\{111\}$ -Netzebenennormalen entsprechen. Da die Raumdiagonalen dreizählige Symmetrieachsen darstellen, führen 120° -Drehungen immer zu identischen Lagen.

Liegt eine $\{111\}$ -Orientierung der Kristallite im Film vor, so werden im Texturanalysator bei $\beta = 0^\circ$ und fest eingestelltem Glanzwinkel für den $\{111\}$ -Reflex Intensitäten registriert. Diese Reflexionen sollen beispielsweise an jenen (111)-Netzebenen stattfinden, deren Normalenrichtung in Abb.14 identisch mit der Richtung der eingezeichneten Achse ist. Die übrigen $\{111\}$ -Netzebenen sind auf Grund ihrer tetraedrischen Anordnung um einen Winkel von $70,5^\circ$ gegen die Filmoberfläche geneigt. Sie können jedoch ebenfalls in Reflexionslagen gebracht werden, wenn die Probe gerade um diesen Winkel geneigt wird. Während der vom Texturanalysator automatisch durchgeführten Drehung ϕ der Probe um die Filmoberflächennormale wird bei einem vollständigen Umlauf die Reflexionsbedingung (schraffierte Lage) dreimal erfüllt, was die Dreizähligkeit der Polfigur erklärt.

Neben der Winkellage der Nebenreflexe läßt sich die Polfigur solcher einkristallähnlicher Filme durch die radiale Halbwertsbreite der Peaks β_H (s.a. Abb.12) sowie durch die azimutale Verbreiterung ϕ_H der Nebenreflexe charakterisieren. Zunächst soll die radiale Halbwertsbreite β_H betrachtet werden, die ein Maß für die Verkipfung der einzelnen Kristallite gegenüber der Normalenrichtung darstellt. Um denjenigen Anteil der Verbreiterung abzuschätzen, der von den instrumentellen Gegeben-

heiten herrührt, also durch das begrenzte Auflösungsvermögen der verwendeten Beugungseinrichtung bedingt ist, wird gleichzeitig mit den Filmen auch die Polfigur des entsprechenden Siliziumträgers vermessen. Für diesen Einkristall ergeben sich Halbwertsbreiten von ca $0,3^\circ$, die als eine obere Grenze für die instrumentelle Verbreiterung angesehen werden dürfen.

Die Auswertung der Polfiguren für die Filme Nr.1-3 ergibt stets β_H -Werte^{*)} im Bereich von $0,9^\circ$ - $1,1^\circ$, wobei eine Schichtdickenabhängigkeit nicht festzustellen ist. Diese β_H -Werte liegen zwar noch deutlich oberhalb der instrumentellen Verbreiterung von $0,3^\circ$, weisen jedoch auf eine für Filme außergewöhnlich exakte Ausrichtung der Kristallite hin. Üblicherweise findet man für Filme Mosaikstrukturen, bei denen die Kristallitverkippen viel ausgeprägter sind (48-50).

Daß tatsächlich im Film Nr.3 alle Kristallite eine $\{111\}$ -Orientierung besitzen und die häufig bei solchen Metallfilmen zu beobachtende $\{200\}$ -Orientierung (47) auszuschließen ist, kann durch die Vermessung der entsprechenden $\{200\}$ -Polfigur sichergestellt werden. Zu diesem Zweck wird der Texturanalysator auf den Beugungswinkel des $\{200\}$ -Reflexes eingestellt und abermals die Intensität der gebeugten Strahlung in Abhängigkeit vom Neigungswinkel β und Azimut ϕ gemessen. Die auf diese Weise für den Film Nr.3 gefundene Intensitätsverteilung ist in Abb.16 dargestellt. Während an der Stelle $\beta = 0^\circ$ keinerlei Intensität registriert wird; treten bei Neigungswinkel $\beta = 54,8^\circ$ kräftige Reflexe mit einer radialen Halbwertsbreite von $0,9^\circ$ auf, die bei einem Vergleich mit dem $\{111\}$ -Texturprofil in Abb.13 dem dort gefundenen Wert entspricht. Das Fehlen von Beugungsintensitäten bei

^{*)}Aus Abb.13 kann der β_H -Wert nicht entnommen werden, da dort die Reflexe der Anschaulichkeit wegen verbreitert eingezeichnet worden sind.

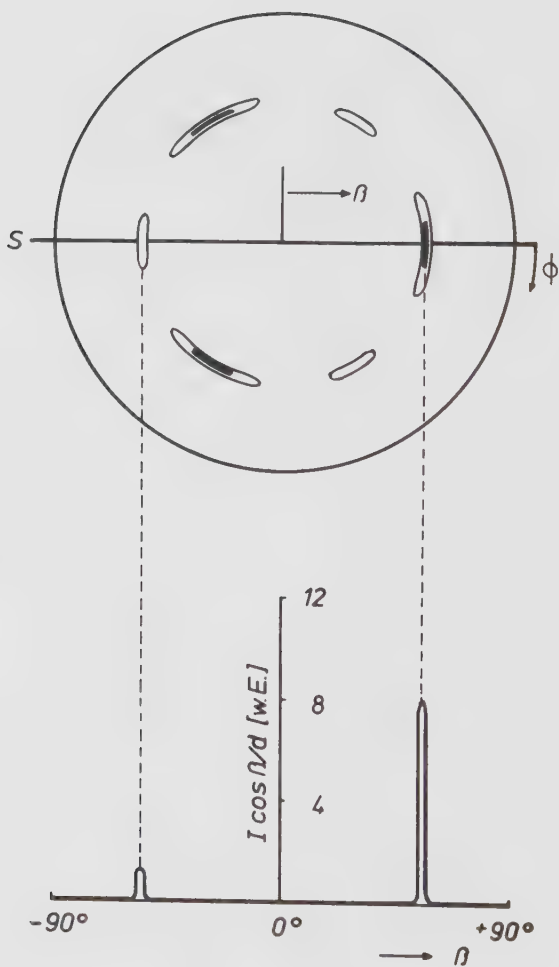


Abb.16 (200)-Polfigur und Texturprofil für den gleichen Film wie in Abb.13

$\beta = 0^\circ$ ist ein Beweis dafür, daß keine Netzebenen der Indizierung $\{200\}$ parallel zur Filmoberfläche ausgerichtet sind.

Das Zustandekommen der starken, gegeneinander um 120° versetzten Nebenreflexe läßt sich an Hand von Abb.15 wie folgt verstehen. Auf Grund der Symmetrie des kubischen Gitters schließen die $\{111\}$ -Netzebenennormalen mit den $\{200\}$ -Netzebenennormalen einen Winkel von $54,8^\circ$ ein. Wird also die Probe im Texturanalysator um diesen Winkel β geneigt, müssen bei fest eingestelltem Glanzwinkel des $\{200\}$ -Reflexes Intensitäten beobachtet werden. Man entnimmt der Abb.15 unmittelbar, daß wiederum nach ϕ -Drehungen von jeweils 120° $\{200\}$ -Netzebenen in Reflexionslage (schraffierte Ebene) gelangen.

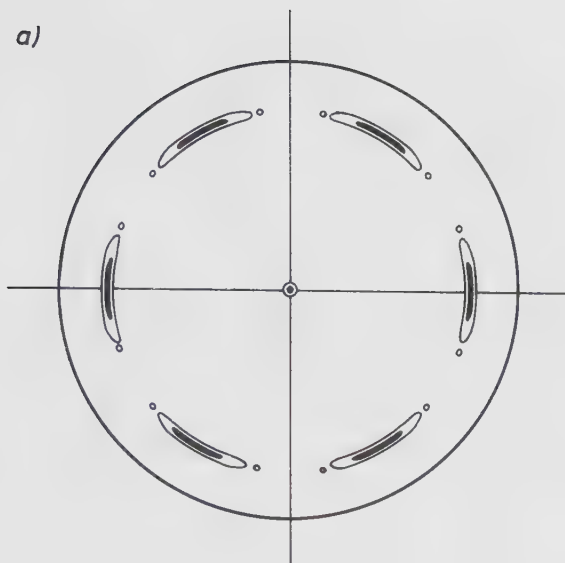
Abb.14 und 15 lassen erkennen, daß für ideal aufgebaute Einkristalle im kubischen System Dreizähligkeit sowohl der $\{111\}$ - als auch $\{200\}$ -Polfigur zu erwarten ist. Dies wird für kompakte Einkristalle auch tatsächlich beobachtet (51). Bei den Filmen findet man jedoch stets die Tendenz zur Ausbildung einer Sechszähligkeit (vergl. z.B. Abb.13, 16, 17). Diese Sechszähligkeit ist auch von anderen Autoren hauptsächlich auf Grund von Elektronenbeugungsversuchen (8,52) nachgewiesen worden, wobei als Ursache im wesentlichen Zwillingsfehler diskutiert werden.

Daß tatsächlich keine ideale einkristalline Struktur in den Filmen vorliegt, erkennt man ferner auch an der merklichen azimutalen Reflexverbreiterung ϕ_H (s.a. Abb.18). Diese Verbreiterung ist eine Folge teilweiser Verdrehungen der Kristallite gegeneinander um die ausgezeichnete Richtung. So stellt die vorliegende Struktur strenggenommen den beginnenden Übergang zu einer einfachen Fasertextur dar, wie sie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben wurde. Bei einem solchen Vergleich entspricht die Filmoberflächennormale der Faserachse.

Bezüglich der Zähligkeit der Polfiguren ist eine deutliche Schichtdickenabhängigkeit festzustellen. So unterscheidet sich die Polfigur des verhältnismäßig dicken Films Nr.1 ($d = 350 \text{ \AA}$) von der des soeben diskutierten Films Nr.3 ($d = 90 \text{ \AA}$) durch eine gut ausgeprägte Sechszähligkeit (Abb.17), welche auch bei noch dickeren Filmen immer beobachtet wird. Um diese Schichtdickenabhängigkeit noch besser zu veranschaulichen, ist in Abb.18 für die Filme Nr.1-3 die Abhängigkeit der gebeugten $\{111\}$ -Intensitäten vom Azimut ϕ bei dem Neigungswinkel $\beta = 70,5^\circ$ wiedergegeben. Man erkennt in dieser Darstellung besonders gut die unterschiedliche Zähligkeit der $\{111\}$ -Polfiguren als auch die verschieden starke azimutale Verbreiterung. Beides, die Reflexverbreiterungen sowie die Erhöhung der Zähligkeit zeigen an, daß in zunehmendem Maße azimutale Kristallitverkippen um die ausgezeichnete Richtung auftreten. Wie aus der 60° -Symmetrie folgt, sind Kristallitverkippen um diesen Winkel besonders bevorzugt, doch lassen die bei Film Nr.1 recht gut zu beobachtenden Satelliten das Vorliegen einer weiteren, wenn auch nur sehr schwach ausgeprägten 20° -Verkipfung erkennen.

Zur Klärung der Frage, worauf die bei der Vermessung im Großwinkelgoniometer registrierten, äußerst schwachen $\{200\}$ -Intensitäten bei den Filmen Nr.1 und 2 zurückzuführen sind, sollen auch die für diese Filme erhaltenen $\{200\}$ -Polfiguren diskutiert werden. Im Gegensatz zu Film Nr.3 werden hier auch bei $\beta = 0^\circ$ Intensitätsbeiträge registriert, was aus Abb.17 und noch deutlicher aus den zugehörigen $\{200\}$ -Texturprofilen in Abb.19 ersichtlich ist. Wie bereits festgestellt, können diese Beiträge nur von Kristalliten stammen, deren $\{200\}$ -Netzebenennormalen mit der Oberflächennormalen richtungsidentisch sind. Offensichtlich ist also ein sehr kleiner Teil der Kristallite auch in dieser Weise ausgerichtet. Wieder zeigen die sehr

a)



b)

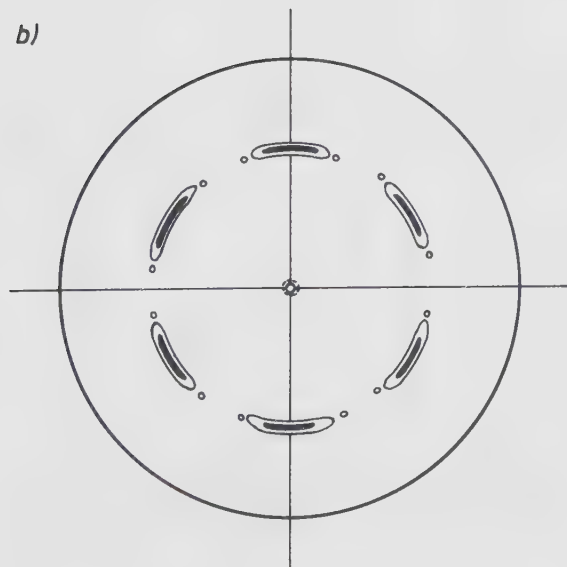


Abb.17 a) (111)-Polfigur, b) (200)-Polfigur von Goldfilm Nr.1

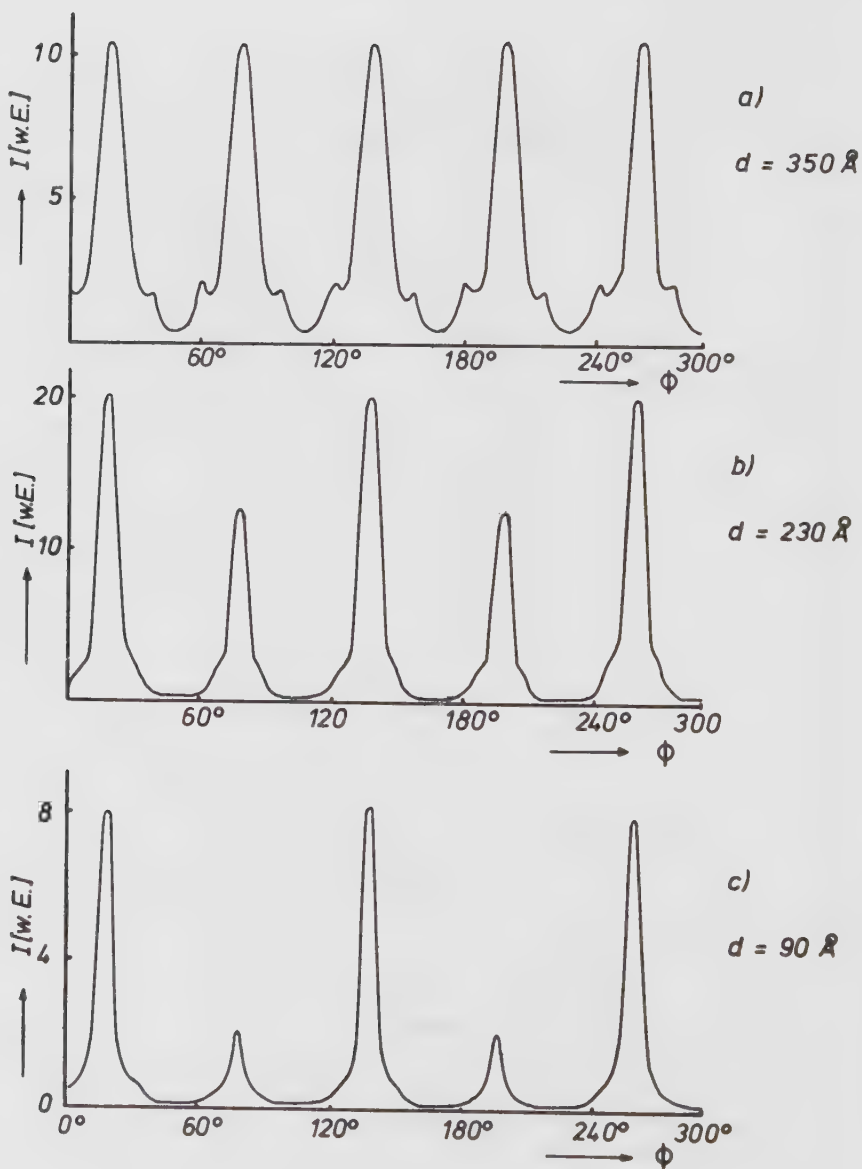


Abb.18 Einfluß der Schichtdicke d auf die azimutale Verbreiterung der Nebenreflexe in (111)-Polfiguren
(a = Film Nr.1, b = Film Nr.2, c = Film Nr.3)

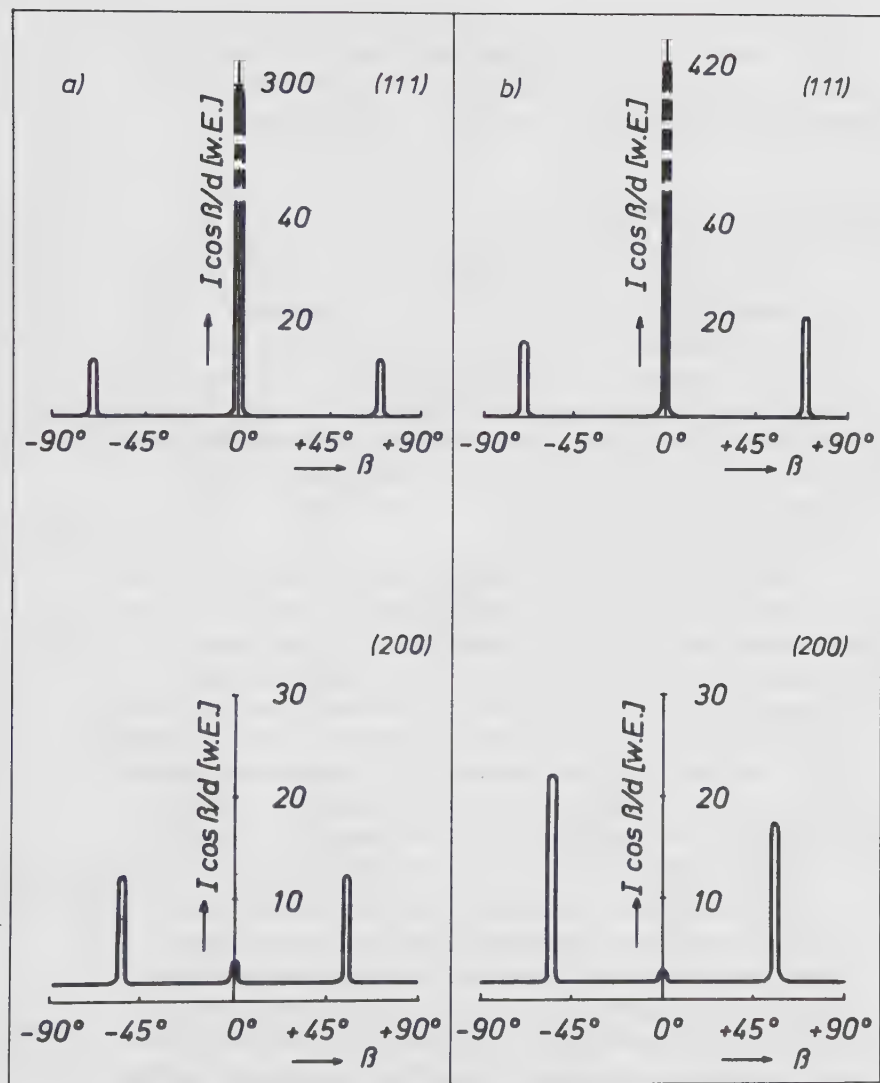


Abb.19 (111)- und (200)-Texturprofile der Filme
Nr.1 (a) und Nr.2 (b)

schmalen Linienbreiten β_H , daß Abweichungen von der Vorzugsorientierung auffallend gering sind, sodaß man mit einer gewissen Berechtigung von einem beginnenden Übergang zu einer doppelten Fasertextur sprechen kann.

3.2.2 Kristallitgrößen

Die mittlere Kristallitgröße wird, wie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben, aus der physikalischen Linienbreite der punktwise im Großwinkelgoniometer vermessenen $\{111\}$ - und $\{222\}$ -Beugungsreflexe ermittelt. Wie man am Beispiel der Abb.20 erkennt, ist in allen Fällen die Überlagerung des Ka-Doubletts so stark, daß symmetrische Intensitätsverteilungen vorliegen. Die gemessenen Linienbreiten lassen sich daher zur Abtrennung der instrumentellen Einflüsse nach dem in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Jones-schen Verfahren korrigieren.

Die physikalischen Linienbreiten sollten, da die Reflexe näherungsweise durch Cauchy-Profile beschrieben werden können (vergl. Abb.8), gemäß (Gl.2.11) bei einer Auftragung $\beta \cos \theta$ gegen $\sin \theta$ auf Geraden liegen, aus deren Steigung auf die mittlere Gitterverzerrung rückgeschlossen werden kann. Abb.21 zeigt diese Abhängigkeit für die Filme Nr.1-4, welche wegen der starken $\{111\}$ -Vorzugsorientierung jeweils nur zwei Meßpunkte pro Film enthält. Da die Geraden parallel zur Abszisse verlaufen, kann das Ausmaß an Gitterverzerrungen also nur unbedeutend sein.

Die quantitative Berechnung der Kristallitgrößen nach (Gl.2.11) liefert die in Tab.3 eingetragenen Werte. Bei einem Vergleich dieser Werte mit den nach Abschnitt 3.1 ermittelten Schichtdicken erkennt man, daß die Kristallitgrößen in den jeweiligen Filmen annähernd den Schichtdicken entsprechen. Folglich reichen die Kristallite im Mittel durch den Film hindurch und werden nur von Unterlage und Filmoberfläche begrenzt.

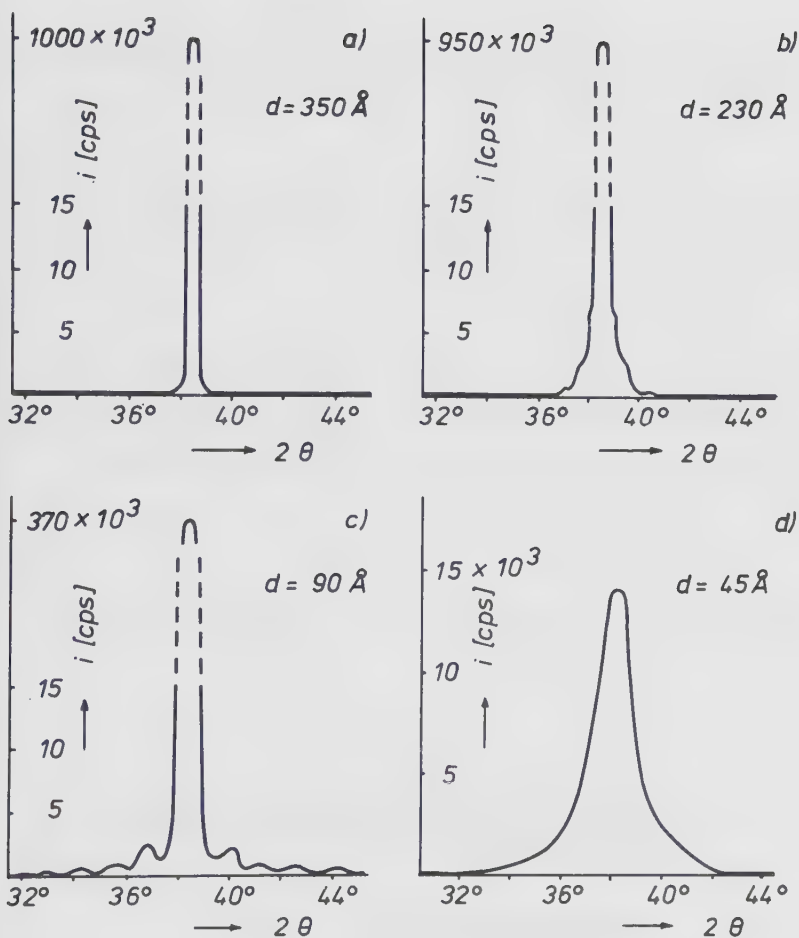


Abb. 20 (111)-Reflexprofile der Filme Nr. 1 (a)
 Nr. 2 (b)
 Nr. 3 (c)
 Nr. 4 (d)

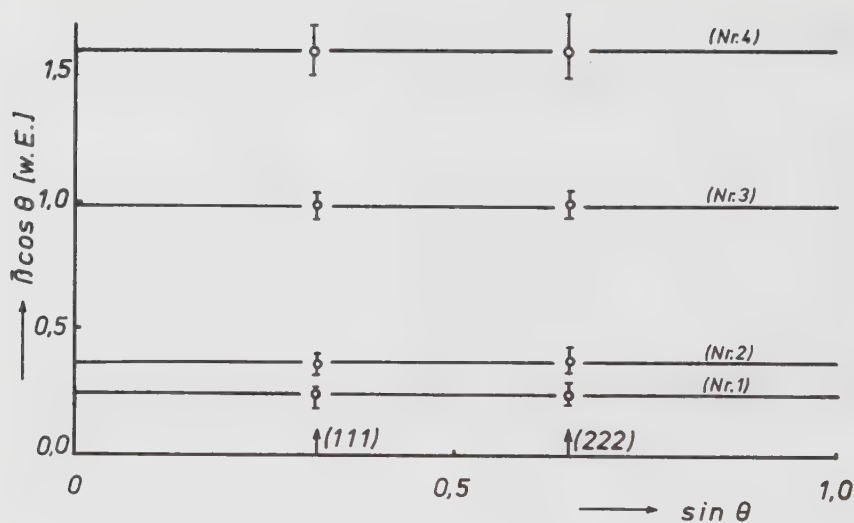


Abb. 21 $\bar{D} \cos \theta$ in Abhängigkeit von $\sin \theta$ gemessen für die Filme Nr.1 - 4

Tab.3 Abhängigkeit der mittleren Kristallitgröße D von der Schichtdicke d

Film-Nr.	$d[\text{\AA}]$	$D[\text{\AA}]$
1	350	360
2	230	240
3	90	90
4	45	55

Während die Filme Nr.1 und 4 in Abb.20 das übliche Reflexprofil, also nur ein einziges ausgeprägtes Maximum und mit zunehmender Entfernung vom Glanzwinkel eine stetig abfallende Intensität aufweisen, beobachtet man bei den Filmen Nr.2 und 3 weitere oszillierende Ausläufer. Derartige Ausläufer werden von der Beugungstheorie in der Tat vorhergesagt (22), doch gehen die intensitäts-schwachen Nebenpeaks im allgemeinen wegen der großen Zahl der am Beugungsvorgang beteiligten Netzebenen im eigentlichen Beugungsreflex unter. Das Sichtbarwerden dieser Nebenpeaks wird nur möglich, wenn hinreichend wenig Netzebenen am Beugungsvorgang beteiligt sind, wenn aber gleichzeitig die Intensität für eine röntgenographische Registrierung noch ausreicht (30).

Anschaulich kann man sich vorstellen, daß die Röntgenstrahlung an einem Kristallit begrenzter Dicke in ähnlicher Weise gebeugt wird wie Licht an einem Spalt (53). In beiden Fällen klingt die Intensität mit zunehmendem Austrittswinkel nach dem Gesetz

$$I \sim \frac{\sin^2 x}{x^2} \quad (3.1)$$

ab. Diese theoretische Abhängigkeit ist in Abb.22b dargestellt, wobei x über die Beziehung

$$x = \frac{2\pi d \epsilon}{\lambda} \cos \theta$$

direkt proportional zur Schichtdicke d ist. λ bedeutet die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und θ den Glanzwinkel. Die Bedeutung der Größe ϵ wird in Abb.22a veranschaulicht und kennzeichnet die Abweichung vom Glanzwinkel.

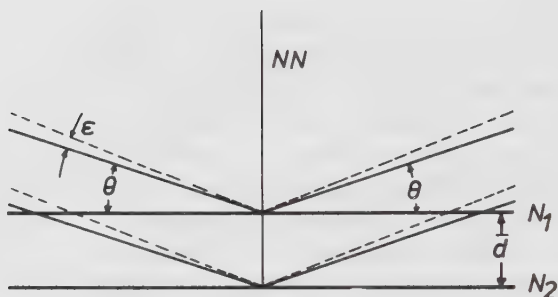


Abb.22a Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallnetzebenen

N_1, N_2 = Netzebenen, NN = Netzebenenennormale,
 $\bar{d}$ = Netzebenenabstand, θ = Glanzwinkel,
 ϵ = Abweichung vom Glanzwinkel

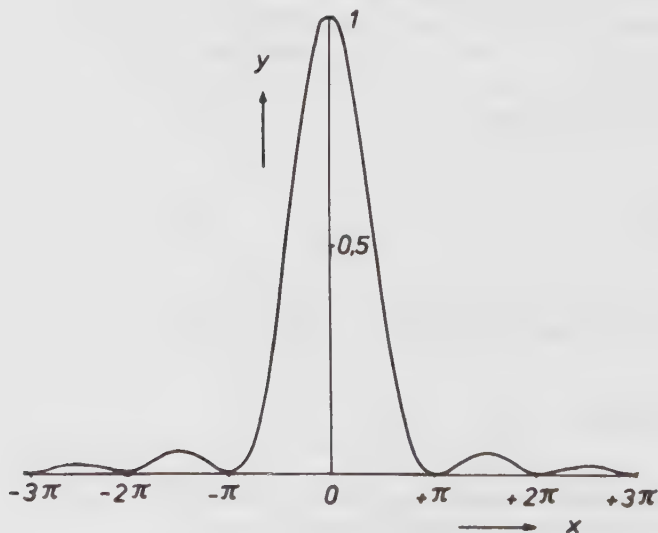


Abb.22b Graphische Darstellung der Funktion $y = \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$
 mit $x = n\lambda$

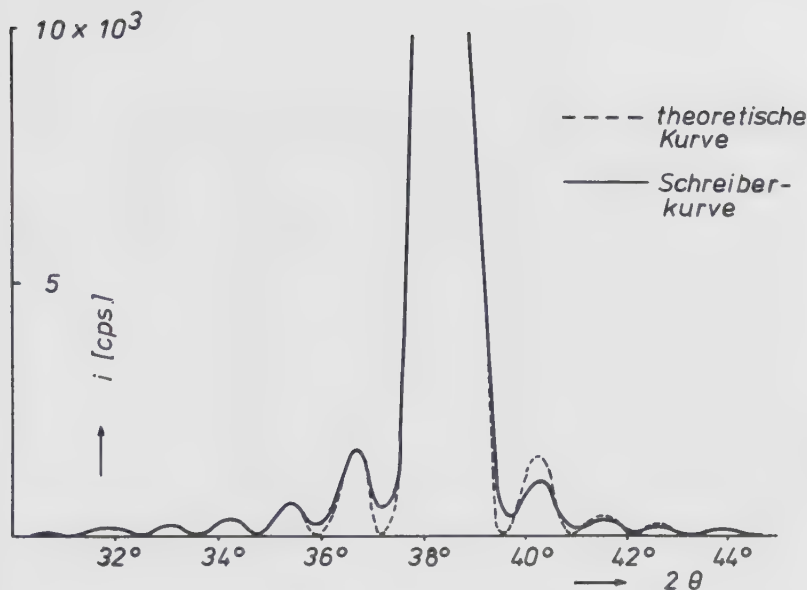


Abb.23 Vergrößerung des (111)-Beugungsreflexes des Films Nr.3
(s.a. Abb.20) mit eingezeichneter theoretischen Kurve

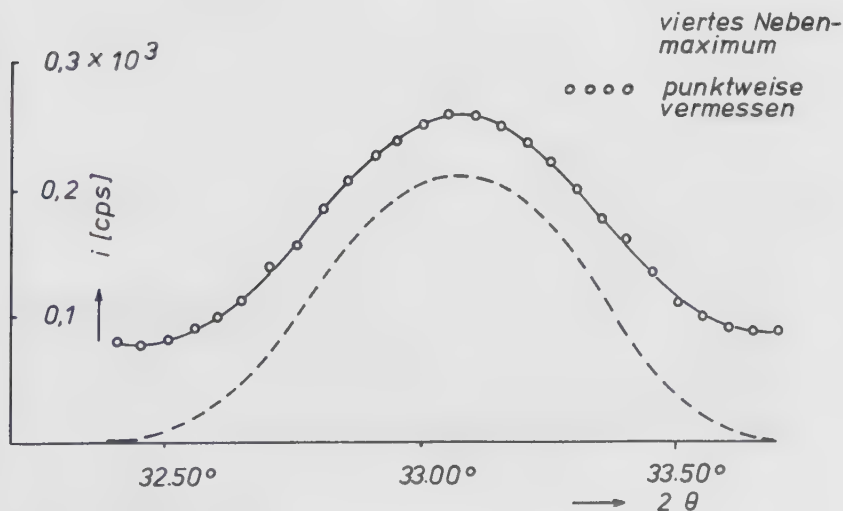


Abb.24 Detailvergrößerung des vierten Nebenpeaks vom in Abb.23
dargestellten (111)-Beugungsreflex

Bei einem Vergleich der theoretischen Kurve (nach Gl.3.1 in Abb.22b) mit den experimentellen Werten muß zunächst noch berücksichtigt werden, daß mit zunehmendem ϵ das vom Röntgenstrahl ausgeleuchtete Filmvolumen kleiner wird. Aus diesem Grunde werden die theoretischen Kurven noch mit einem Korrekturfaktor $1/\sin(\theta+\epsilon)$ multipliziert. Die so erhaltene Intensitätsverteilung wird über die Maximalintensität des Hauptmaximums an die experimentellen Werte angeglichen, was für das Beispiel des Films Nr.3 in Abb.23 gestrichelt eingetragen ist. Der Vergleich mit dem Verlauf der Meßkurve (durchgezogene Kurve) zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung. Zum Beispiel hebt sich noch das vierte Nebenmaximum deutlich vom Untergrund ab und stimmt mit der theoretischen Kurve weitgehend überein (Abb.24). Die stärkeren Abweichungen zwischen Experiment und Theorie im Bereich des ersten Nebenmaximums lassen sich zwanglos darauf zurückführen, daß sich dem von der planparallelen Begrenzung des Films herrührenden Reflexprofil die instrumentelle Verbreiterung überlagert.

Der Vergleich mit der Theorie läßt sich noch quantitativer fassen. In Abb.25/I sind drei besonders einfache Verteilungen für die Schichtdicke skizziert. Im Fall (a) soll der Film eine exakt planparallele Struktur aufweisen, d.h. an allen Stellen soll die Dicke $90 \text{ \AA}$ betragen, entsprechend 44 Netzebenen. Im Falle (b) soll je ein Drittel aller Kristallite die Dicke besitzen, die 43, 44 und 45 Netzebenen entspricht. Im Fall (c) schließlich sollen je 20% der Kristallite eine Dicke aufweisen, die jeweils Werten von 42 - 46 Netzebenen entspricht. Für diese einfachen Verteilungen läßt sich gemäß (Gl.3.1) und (Gl.3.2) die Winkelabhängigkeit der Beugungsintensität im vierten Nebenmaximum auf graphischem Wege ermitteln. Die entsprechenden Kurven sind in Abb.25/II dargestellt.

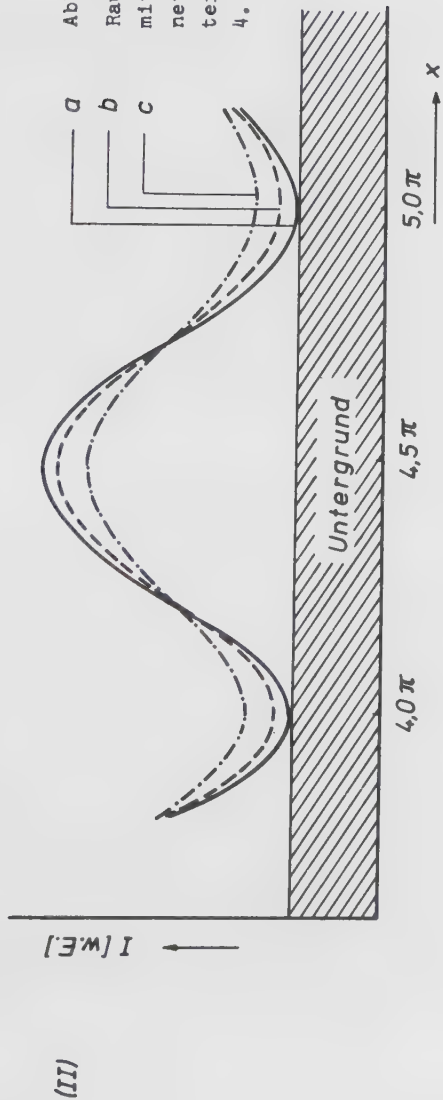
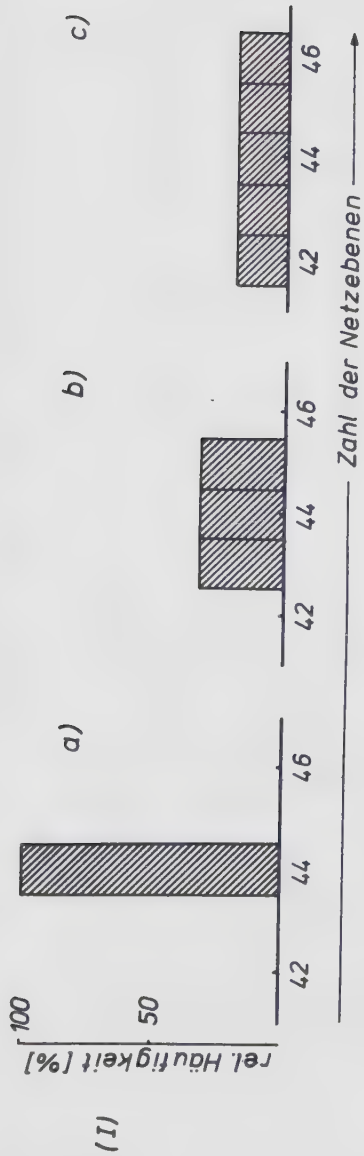


Abb.25

Rauhigkeitsmodelle (I)
mit theoretisch berech-
neten Intensitätsver-
teilungen (II) für das
4. Nebenmaximum

Der Vergleich mit Abb.24 zeigt, daß das Modell (b) die experimentelle Kurve am besten beschreibt. Man erhält also das überraschende Ergebnis, daß die mittlere Abweichung in der Schichtdicke nur etwa einen Netzebenenabstand betragen kann. Der Film Nr.3 muß also in außergewöhnlicher Weise planparallel ausgerichtet sein und darf keinerlei merkliche Rauigkeiten aufweisen. Wären die Schwankungen in der Schichtdicke größer, so würden die von den einzelnen Kristalliten herrührenden Nebenmaxima stärker miteinander interferieren und so die Konturen dieser Nebenmaxima zum Verschwinden bringen.

Derartige Nebenreflexe konnten auch an ca. 300 Å dicken polykristallinen, auf Glas aufgedampften Goldfilmen beobachtet werden (30). Eine quantitative Auswertung war dabei jedoch nicht möglich, da sich bei diesen Schichtdicken die Nebenpeaks nur als relativ eng zusammenliegende Intensitätsschwankungen bemerkbar machten. Das Beugungsprofil entsprach dann etwa dem des Films Nr.2 (Abb.20)

3.2.3 Gitterkonstanten

Auf Grund der symmetrischen Form der Reflexprofile (Abb.20) lassen sich die Gitterkonstanten unmittelbar aus den Winkellagen der Reflexmaxima nach (Gl.2.9) (Abschnitt 2.5.1) berechnen. Da, wie dort gezeigt wurde, im wesentlichen die exzentrische Probenanordnung als Justierfehler zu berücksichtigen ist, werden zur Ermittlung der Gitterkonstanten die für die einzelnen Reflexe erhaltenen Werte entsprechend Abb.10 gegen den Quotienten $\cos^2\theta/\sin\theta$ aufgetragen. Abb.26 zeigt diese Auftragung für die bereits eben diskutierten Filme Nr.1-4. Wie man erkennt, liegen alle Meßpunkte auf Geraden mit gleicher Steigung. Durch graphische Extrapolation auf $\cos\theta = 0^\circ$ ergeben sich Gitterkonstanten, welche für die jeweiligen Filme unterschiedlich sind. Besonders bei dünneren Schichten weichen die gefundenen Werte erheblich vom Wert des kompakten Materials

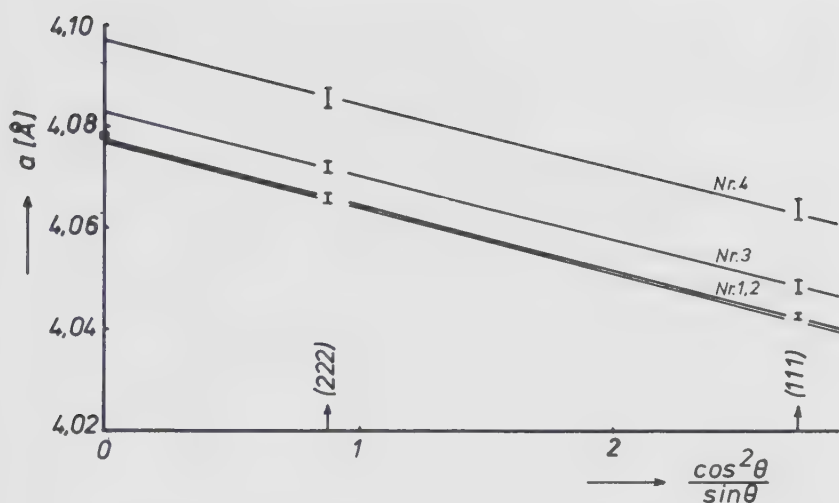


Abb. 26 Gitterkonstanten des Goldes (Filme Nr. 1, 2, 3, 4)

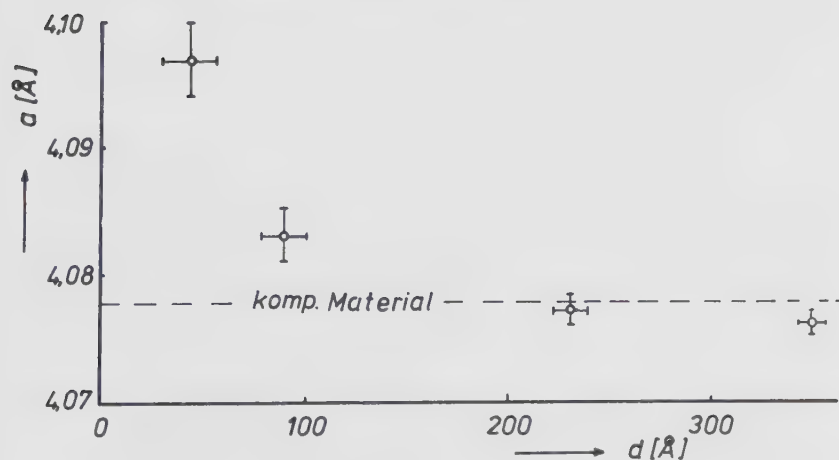


Abb. 27 Schichtdickenabhängigkeit der Gitterkonstanten (Filme Nr. 1, 2, 3, 4)

(Rechteck in Abb.26) ab. Der Schichtdickeneffekt äußert sich also darin, daß mit abnehmender Schichtdicke eine Erhöhung der Gitterkonstanten auftritt, wie aus der Auftragung nach Abb.27 noch einmal besonders deutlich wird.

Gleiche Beobachtungen an dünnen Goldfilmen wurden bereits von anderen Autoren (54,55) beschrieben und als Folge von Oberflächeneffekten, hauptsächlich der "Oberflächenrelaxation" (54-57) diskutiert. Die genannten Autoren verstehen darunter die Erscheinung, daß der Abstand der obersten Atomlage vom eigentlichen Festkörper in vielen Fällen größer ist, als es auf Grund der Gitterkonstanten zu erwarten wäre. Theoretische Berechnungen (55,58) sowie LEED-Untersuchungen (59) scheinen diesen Effekt zu bestätigen. Bei röntgenographischen Untersuchungen, wo die Gesamtheit aller parallel zur Oberfläche liegenden Netzebenen eines Films erfaßt werden, sind somit bei dünnen Filmen zu hohe Werte für den mittleren Netzebenenabstand zu erwarten. Bei dicken Filmen wird jedoch auf Grund der großen Anzahl im Innern liegender Netzebenen die Netzebenenaufweitung im Oberflächenbereich zu keiner merklichen Erhöhung des mittleren Netzebenenabstandes führen.

Als andere prinzipielle Ursache für die Schichtdickenabhängigkeit der Gitterkonstanten sind neben der Oberflächenrelaxation auch Adsorptionsprozesse denkbar. Da alle röntgenographischen Messungen bisher an der Atmosphäre durchgeführt wurden, muß eine Wechselwirkung der Oberfläche, insbesondere mit Sauerstoff, mit in die Diskussion einbezogen werden. Bedingt durch diese Wechselwirkung wäre dann eine Vergrößerung der Metallatomabstände im Oberflächenbereich ebenfalls möglich, besonders im Falle der Nickelfilme. Auf Grund seiner chemischen Eigenschaften scheint dagegen für Gold diese Wechselwirkung mit Sauerstoff keine wesentliche Rolle zu spielen. Beim Belüften

Überziehen sich jedoch alle Filme mit einer dünnen Wasserschicht, auch lassen sich ferner auf den Oberflächen zusätzliche Spuren von Kohlenstoff nachweisen (60). Offensichtlich können also auch bei Goldfilmen Adsorptionseffekte nicht völlig ausgeschlossen werden.

(Zur weiteren Klärung dieses Fragenkomplexes dienen die im Abschnitt 5 beschriebenen Messungen mit der UHV-Beugungskammer. Dort kann eindeutig nachgewiesen werden, daß sich beim Belüften zumindest 800 Å dicker Nickel- und Goldfilme keine meßbare Erhöhung der Gitterkonstanten ergibt. Eine Untersuchung der Goldschichten unterhalb 100 Å kann aus Intensitätsgründen mit der UHV-Beugungskammer vorläufig noch nicht erfolgen)

3.3 Einfluß der Unterlagenorientierung

Neben der Schichtdicke wurde auch die Schnittflächenorientierung der Träger in systematischer Weise variiert. Ihr Einfluß soll am Beispiel der in Tab.2 unter den Nr.3, 5 und 6 aufgeführten Filmen diskutiert werden. In allen Fällen handelt es sich dabei um 90 Å dicke Filme, welche bei Konstanthaltung aller übrigen Herstellungsparameter auf {111}-, {110}- und {100}-Schnittflächen einkristalliner Siliziumträger aufgedampft wurden.

Bei der röntgenographischen Untersuchung dieser Filme ergeben sich Intensitätsverhältnisse, welche in Tab.4 gegenübergestellt sind. Die planimetrisch ermittelten Intensitäten sind dabei auf die Intensität des jeweiligen {111}-Reflexes bezogen.

Tab.4 Linienintensitäten ($I_{(111)} = 100\%$)

Film-Nr.	Unterlage	$I_{(111)}$	$I_{(200)}$	$I_{(220)}$	$I_{(311)}$	$I_{(222)}$
3	Si{111}	100	-	-	-	8,8
5	Si{110}	100	-	-	-	5,0
6	Si{100}	100	4,0	0,5	1,4	4,7

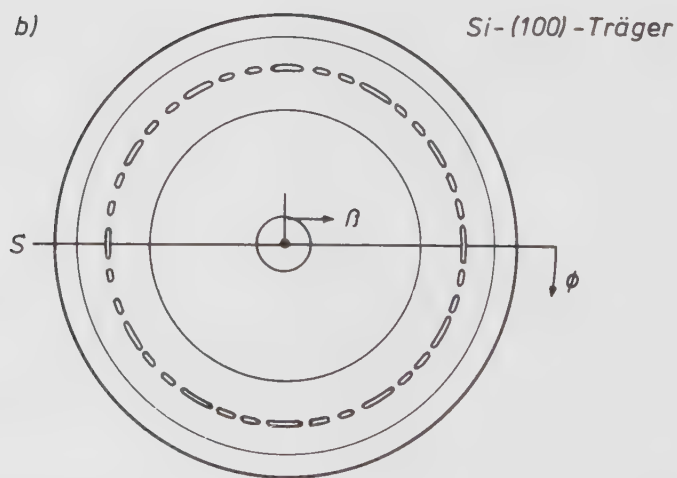
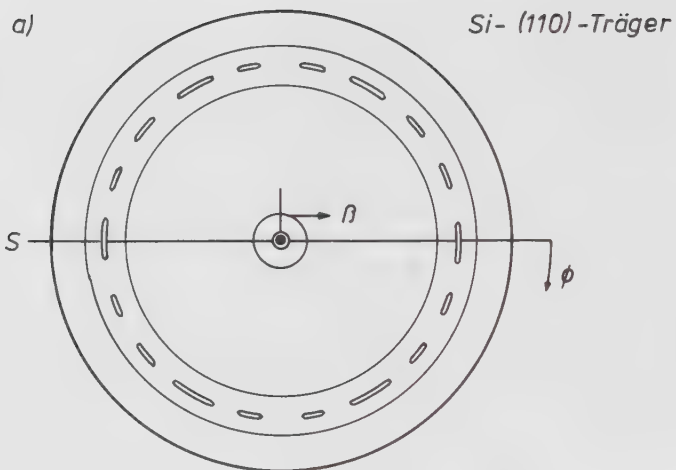


Abb.28 (111)-Polfiguren der Filme Nr.5 (a)
und Nr.6 (b)

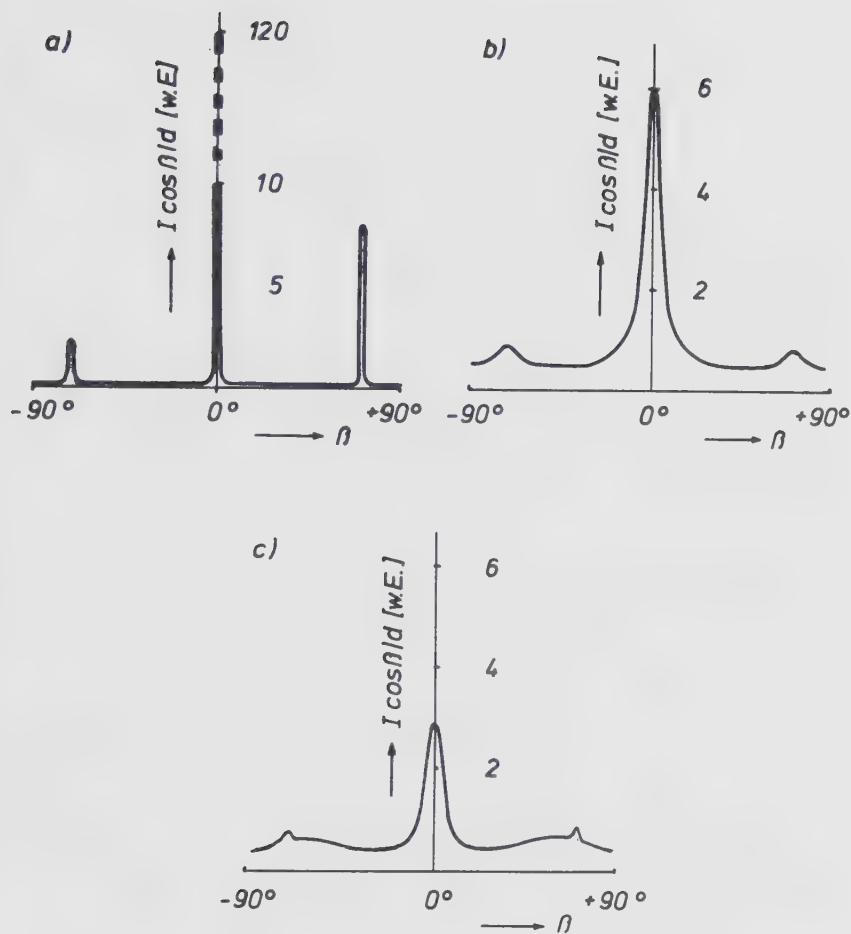


Abb.29 Einfluß der Unterlagenorientierung auf das (111)-
Texturprofil

Film Nr.3 auf Si(111) (a)

Film Nr.5 auf Si(110) (b)

Film Nr.6 auf Si(100) (c)

Offensichtlich weisen alle Filme eine $\{111\}$ -Vorzugsorientierung auf. Nur bei Film Nr.6 können in geringem Ausmaß auch anders orientierte Kristallite nachgewiesen werden.

Noch deutlicher werden die Verhältnisse, wenn man die Filmorientierung mit Hilfe des Texturanalysators untersucht. Bei Einstellung auf den $\{111\}$ -Reflex findet man nun nicht mehr eine mehr oder weniger stark ausgebildete dreizählige Polfigur (s.a.Abb.13), sondern erheblich kompliziertere Texturen. In Abb. 28 erkennt man eine schwach ausgebildete 18-Zähligkeit für den Fall, daß $\{110\}$ -schnittflächenorientiertes Silizium als Träger gewählt wurde, und eine 36-Zähligkeit, wenn die Goldfilme auf entsprechende $\{100\}$ -Träger aufgedampft wurden. Diese 36-Zähligkeit läßt sich auch mit auf völlig unabhängigem Wege durchgeführten LEED-Messungen an in gleicher Weise hergestellten Goldfilmen bestätigen (60).

In Abb.29 sind die Texturprofile dieser $\{111\}$ -Polfiguren eingetragen. In dieser Darstellung erkennt man bei einem Vergleich noch einmal besonders deutlich, daß die Streuung der Textur für die Filme Nr.5 und 6 erheblich größer ist als für den Film Nr.3. Die Nebenmaxima liegen stets, wie theoretisch zu erwarten ist, bei etwa 70° . Eine genauere Analyse zeigt jedoch, daß im Falle des Films Nr.6 die Lage des Nebenmaximums etwas zu kleineren Winkeln hin verschoben ist und daß außerdem die Halbwertsbreite des Nebenmaximums größer ist als die des Hauptmaximums. Das deutet auf das Vorliegen eines geringen Anteils anders orientierter Kristallite hin, was mit dem Befund der Tab.4 in guter Übereinstimmung steht.

Gemäß dem in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Verfahren werden die Gitterkonstanten nach (Gl.2.9) berechnet. In Abb.30 ist nochmals die Verbindungsgerade aus Abb.26 eingezeichnet, auf welcher die für den Film Nr.3 berechneten Werte liegen. Man erkennt, daß diese Gerade auch die Gitterkonstanten für die Filme Nr.5 und 6 gut beschreibt.

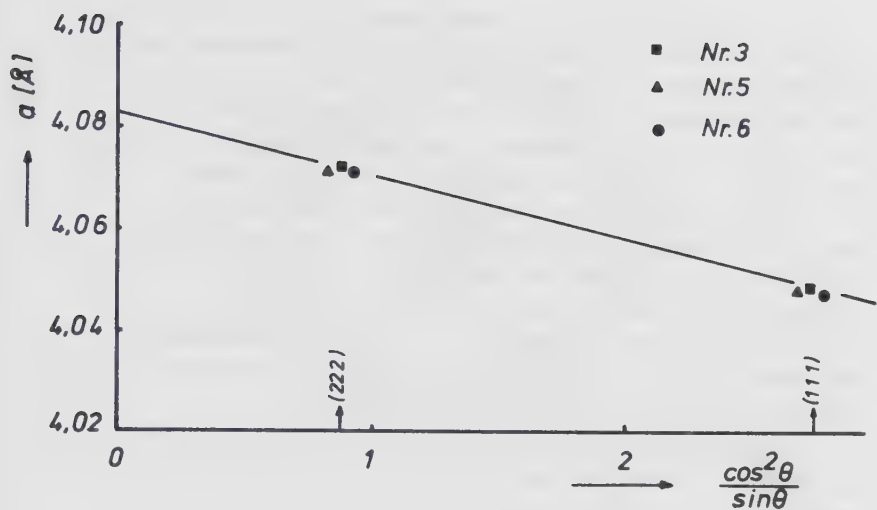


Abb.30 Gitterkonstanten für die Filme Nr.3, 5 und 6

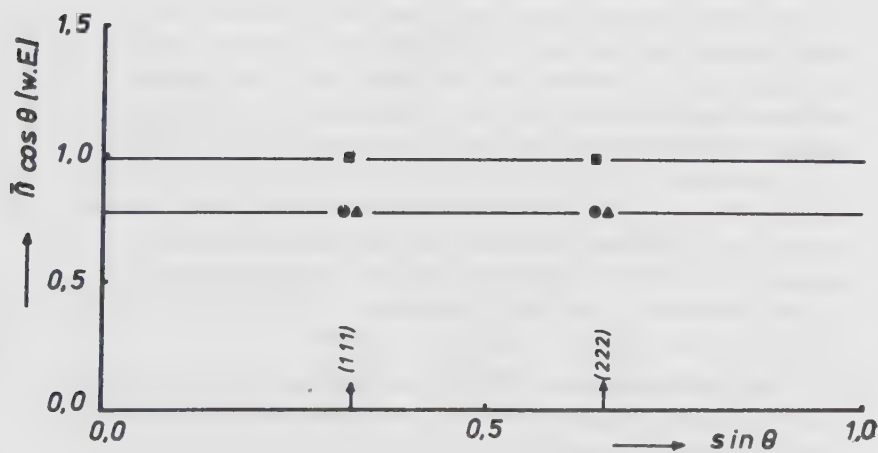


Abb.31 $\hbar \cos \theta$ in Abhängigkeit von $\sin \theta$ gemessen für die Filme Nr.3, 5 und 6

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Kristallitgrößen, welche, wie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben, aus den korrigierten Halbwertsbreiten der symmetrischen Beugungsreflexe ermittelt werden. Man entnimmt der Abb.31, daß alle Werte nur geringfügig voneinander abweichen. Die quantitative Berechnung der mittleren Kristallitgrößen nach (Gl.2.11) liefert für den Film Nr.5 einen Wert von $D \approx 100 \text{ \AA}$, welcher auch für den Film Nr.6 gefunden wird. Für den Film Nr.3 wurde ein Wert von $90 \text{ \AA}$ berechnet (s.a. Tab.3). Die mittlere Kristallitgröße entspricht somit weitgehend der Filmschichtdicke, wobei die zu beobachtenden Abweichungen auf die Fehlerbreite bei der Schichtdickenbestimmung zurückgeführt werden können.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich bei dotierten Siliziumträgern der Einfluß der Schnittflächenorientierung ausschließlich auf das Ausmaß der $\{111\}$ -Orientierung der Filme auswirkt. Die Gitterkonstanten sowie die Kristallitgrößen ändern sich dagegen nicht.

3.4 Unterlage und Vorbehandlung

In diesem Kapitel soll der Einfluß der Unterlagenbeschaffenheit auf die Filmstruktur von Goldfilmen untersucht werden. Da bereits in vorhergehenden Arbeiten (61, 62) über solche Einflüsse bei dickeren Goldfilmen ($d \approx 400 \text{ \AA}$) berichtet wurde, sollen im folgenden Abschnitt lediglich dünnere Filme betrachtet werden. Für einen Vergleich eignen sich besonders die in Tab.2 unter den Nr.3, 7 und 8 aufgeführten Proben mit einer Schichtdicke von etwa $90 \text{ \AA}$. An den Proben Nr.3 (mit Gold dotierter Si $\{111\}$ -Träger) und Nr.7 (undotierter Si $\{111\}$ -Träger) sollen der Dotierungseinfluß, an den Proben Nr.7 und Nr.8 (Glasträger) der Einfluß eines amorphen Trägermaterials diskutiert werden.

Die röntgenographische Untersuchung der Filme Nr.7 und 8 im Großwinkelgoniometer zeigt, daß neben den $\{111\}$ - und $\{222\}$ -Beugungsintensitäten auch die $\{200\}$ -, $\{220\}$ - und $\{311\}$ -

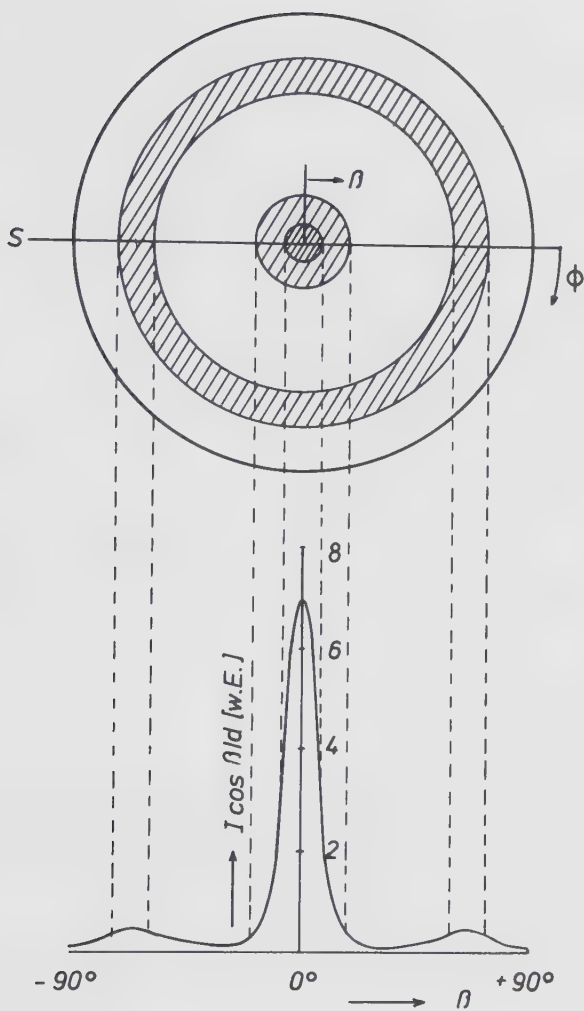


Abb.32 (111)-Polfigur und Texturprofil für
Film Nr.7

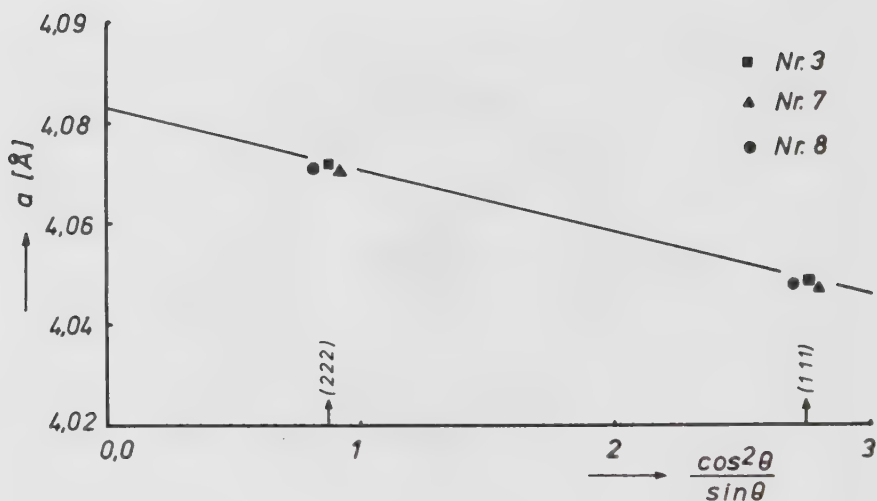


Abb.33 Gitterkonstanten der Filme Nr.3 auf Si(111) dotiert
 Nr.7 auf Si(111) undotiert
 Nr.8 auf Glasträger

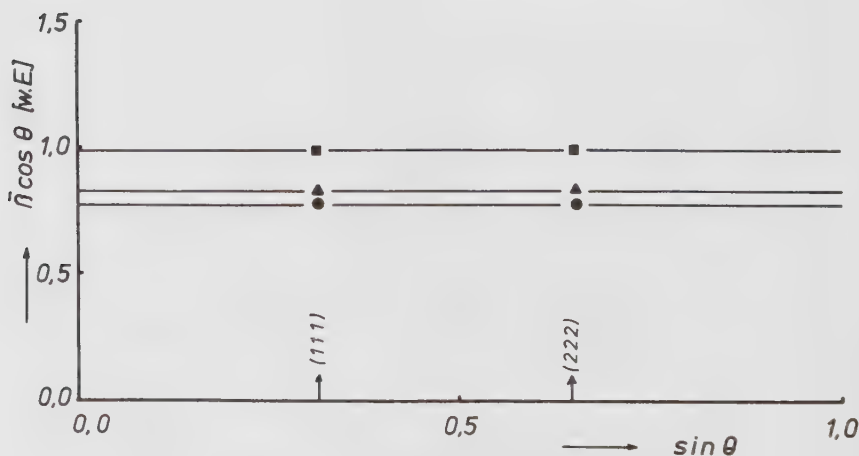


Abb.34 $\hat{H} \cos \theta$ in Abhängigkeit von $\sin \theta$ gemessen für
 die Filme Nr.3, 7 und 8

-Reflexe in Erscheinung treten. Die Intensitäten dieser Reflexe sind jedoch auf Grund der geringen Filmschichtdicke so schwach, daß sie nicht mehr eindeutig vom Untergrund getrennt werden können. Auf eine Auswertung wird deshalb verzichtet.

Eine voneinander abweichende Orientierung in Filmen, die entweder auf Glas oder undotiertes $\text{Si}\{111\}$ -Trägermaterial aufgedampft werden, ist nicht zu beobachten. In beiden Fällen erhält man charakteristische Polfiguren nach Abb.32. Bei einem Vergleich dieser Polfigur mit der entsprechenden des Films Nr.3 (Abb.13) fallen zunächst die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Haupt- und Nebenreflexe auf. Ein zweiter wesentlicher Unterschied ist darin zu sehen, daß die scharfen Nebenreflexe, welche in der Polfigur des Films Nr.3 die Dreizähligkeit hervorrufen, hier durch einen azimutal "verschmierten" Ring (in Abb.32 schraffiert eingezeichnet) ersetzt werden.

Das Auftreten eines Intensitätsmaximums bei $\beta = 0^\circ$ zeigt, daß die Kristallite in den Filmen Nr.7 und 8 ebenfalls eine $\{111\}$ -Vorzugsorientierung besitzen, wenn das Maximum auch gegenüber dem bei Film Nr.3 gemessenen wesentlich schwächer ausgebildet ist. Die verhältnismäßig große Halbwertsbreite des Hauptmaximums im Texturprofil des Films Nr.7 (bzw.Nr.8) in Abb.32 weist auf eine beachtliche Texturstreuung hin, wie sie auch bereits früher an polykristallinen Filmen beobachtet wurde (18,47). Offensichtlich sind hier die $\{111\}$ -Netzebenen mehr oder weniger stark gegen die Filmoberfläche verkippt. An der gleichmäßigen azimutalen Intensitätsverteilung erkennt man schließlich, daß die Kristallite in der Filmebene beliebig gegeneinander verdreht angeordnet sind.

Bezüglich der Gitterkonstanten und Kristallitgrößen kann ein Einfluß weder von der Unterlagenbeschaffenheit noch Dotierung festgestellt werden. Die für die Filme Nr.7 und 8 ermittelten Werte entsprechen weitgehend den Werten des Films Nr.3 (Abb.33 und Abb.34).

4 Das System Nickel - Silizium

Frühere Untersuchungen an diesem System zeigten, daß auch Nickelfilme auf Siliziumträgern einkristallähnliche Strukturen mit einer $\{111\}$ -Vorzugsorientierung bilden können. Das Ausmaß dieser Vorzugsorientierung schien abzunehmen, wenn man statt der $\{111\}$ -Träger $\{100\}$ - oder gar $\{100\}$ -Siliziumträger benutzte (63).

Diese Ergebnisse ließen sich jedoch zum Teil nicht reproduzieren (60). Deshalb sollen auch für dieses System zunächst die Versuchsbedingungen ermittelt werden, für die mit der Ausbildung einkristallähnlicher Filme zu rechnen ist.

4.1 Herstellung der Filme

Zur Herstellung der Filme dient abermals die in Abschnitt 2.2 beschriebene Aufdampfzelle. Reinigung der Träger und Aufdampfen der Filme erfolgt in der in Abschnitt 3.1 bereits ausführlich beschriebenen Weise. Die Wendel besteht jetzt jedoch aus spektralreinem Nickel (Fa. MRC., München). Zur Schichtdickenbestimmung löst man den Film nach Beendigung der Messung in verdünnter Salzsäure und analysiert colorimetrisch.

Die in einigen Versuchen durchgeführte Dotierung der Siliziumträger mit Gold erfolgt über die Wendel W_2 (Abb.2). Diese besteht, um Schattenbildung zu vermeiden, aus sehr dünnem Wolframdraht und ist genau mit der benötigten Menge an Dotierungsmetall (Gold) versehen. Durch den Schieber S ist die Wendel W_1 gegen W_2 abgeschirmt, um eine Bedampfung mit Gold zu vermeiden, was andernfalls beim späteren Hochheizen das Abdampfen einer Au/Ni-Legierung zur Folge hätte. Die Dotierungsmenge entspricht einer Filmdicke von etwa $20 \text{ \AA}$. Sie wird in allen Versuchen konstant gehalten und nach dem Aufdampfen durch entsprechendes Glühen der Träger in diese hineingeheizt.

Die systematische Variation der verschiedenen Herstellungsparameter ist in Tab.5 erläutert. Man erkennt, daß sich die hergestellten Filme in drei große Gruppen einteilen lassen. Die erste Gruppe umfaßt fünf Meßreihen, an welchen der Einfluß der Schichtdicke untersucht werden soll. Als Trägersubstanzen dienen pro Meßreihe je drei bei 1200 K geglühte Siliziumeinkristalle verschiedener Orientierung sowie eine Glasplatte und ein nicht geglühter Si{111}-Einkristall^{†)}.

Mit Hilfe der zweiten Filmgruppe soll der Einfluß einer Eigendotierung studiert werden, welcher sich bei der Herstellung einkristallähnlicher Goldfilme als wichtigster Parameter erwiesen hatte. Diese Gruppe teilt sich in drei Meßreihen auf, wobei in der Meßreihe 6 der Einfluß verschieden orientierter Träger, in den Meßreihen 7 und 8 dagegen der Einfluß unterschiedlicher Dotierungstemperaturen untersucht wird.

In der dritten Filmgruppe werden die Siliziumträger vor dem eigentlichen Bedampfen mit Gold dotiert. Gleichzeitig wird die Orientierung der Unterlage variiert.

^{†)} Zur Kennzeichnung der Unterlagenbeschaffenheit ist in Spalte 4 der Tab.5 noch die Bezeichnung a) - e) eingeführt. Der Film I/5a beispielsweise ist also ein 2300 Å dicker, auf undotiertem, bei 1200 K vorgeglühtem Si{111}-Träger aufgedampfter Nickelfilm.

Film- gruppe	Meß- reihe	Schicht- dicke [Å]	Träger pro Meßreihe	Ausheiz- temp. d. Träger [K] 1200 600	Dotie- rung	Dotierungs- temperatur [K]
I	1	600	a) Si(111)	+	-	-
	2	800	b) Si(110)	+		
	3	1300	c) Si(100)	+		
	4	2000	d) Si(111)	+		
	5	2300	e) Glas	+		
II	6	600	a) Si(111)	+	N1	1000
			b) Si(110)	+		
			c) Si(100)	+		
			d) Si(111)	+		
			e) Glas	+		
	7	600	a ₁) Si(111)	+	N1	600
			a ₂) Si(111)	+		900
			a ₃) Si(111)	+		1000
	8	1500	a ₁) Si(111)	+	N1	600
			a ₂) Si(111)	+		900
			a ₃) Si(111)	+		1000
III	9	400	a) Si(111)	+	Au	1000
			b) Si(110)	+		
			c) Si(100)	+		

Tab.5 Zusammenstellung der untersuchten Nickelfilme ^{*)}

4.2 Einfluß von Trägerorientierung und Schichtdicke

Die für die Meßreihe 5 im Großwinkelgoniometer erhaltenen Reflexintensitäten sind in Tab.6 zusammengestellt. Das Zeichen "x" deutet dabei an, daß der $\{311\}$ -Reflex (Tab.1) in einigen Fällen wegen der beginnenden Überlagerung mit dem $\text{Si}\{333\}$ -Reflex nicht ausgewertet werden kann. Die Schreibweise $\text{Si}\{111\}^u$ soll bedeuten, daß dieser Träger vor dem Bedampfen nur bei ca. 600 K ausgeheizt wurde.

Ein Vergleich mit den für Nickelpulver (64) erhaltenen Werten zeigt, daß in allen Fällen die $\{111\}$ -Reflexe der Filme gegenüber den $\{111\}$ -Reflexen des Pulvers verstärkt auftreten, was wiederum auf eine $\{111\}$ -Vorzugsorientierung der Kristallite zurückzuführen ist. Das Ausmaß dieser Vorzugsorientierung ist, wie man der Tab.6 entnehmen kann, verhältnismäßig wenig abhängig von der Unterlagenorientierung. Lediglich der Film Nr. I/5a fällt etwas heraus und zeichnet sich durch eine besonders gute Ausrichtung aus.

Zur Diskussion der Schichtdickenabhängigkeit bietet sich die in Abb.35 gewählte Darstellungsweise an, in der die Quotienten $\text{Intensität}(111)/\text{Schichtdicke}$ gegen die Schichtdicken aufgetragen sind. Für den Fall, daß die Intensität eines Reflexes direkt proportional zur Anzahl der reflektierenden Netzebenen wäre, müßten in dieser Darstellung alle Meßpunkte auf einer parallel zur Abszisse verlaufenden Geraden liegen. Man erkennt jedoch ein starkes Ansteigen der Werte mit wachsender Schichtdicke besonders im Falle der ungeglühten Träger. Offensichtlich nimmt das Ausmaß der $\{111\}$ -Orientierung mit steigender Schichtdicke zu, was sich durch Auswertung der entsprechenden Polfiguren auch direkt nachweisen läßt.

Ein Beispiel für eine solche Polfigur zeigt Abb.36a. Man erkennt wieder das für polykristalline Filme ohne azimutale Ausrichtung typische Bild (65). Die Streuung

Tab.6 Linienintensitäten der Ni-Reflexe ($I_{111} = 100\%$)
(gemessen an den Filmen Nr. I/5a, I/5b, I/5c,
I/5d und I/5e)

Unterlage	Beugungsintensität I				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Glas	100	26	2	5	5
Si-(111) ^u	100	29	1	x	4
Si-(111)	100	8	0	x	4
Si-(110)	100	11	2	4	2
Si-(100)	100	10	2	4	4
Ni-Pulver	100	52	28	19	9

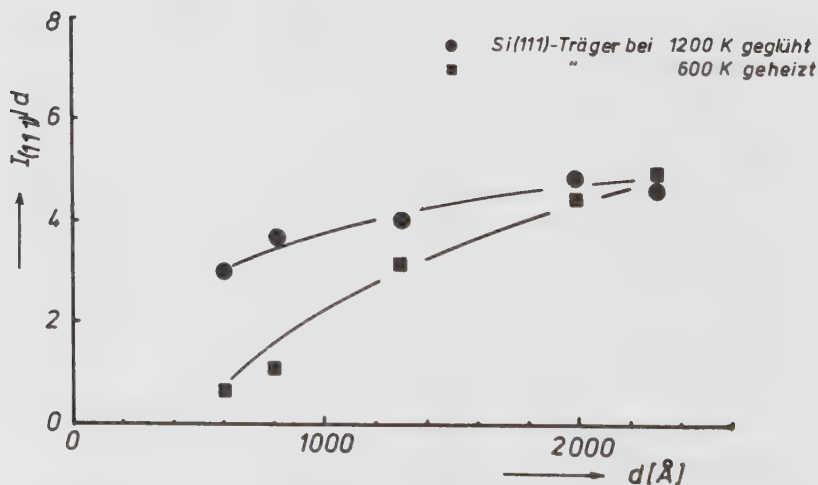
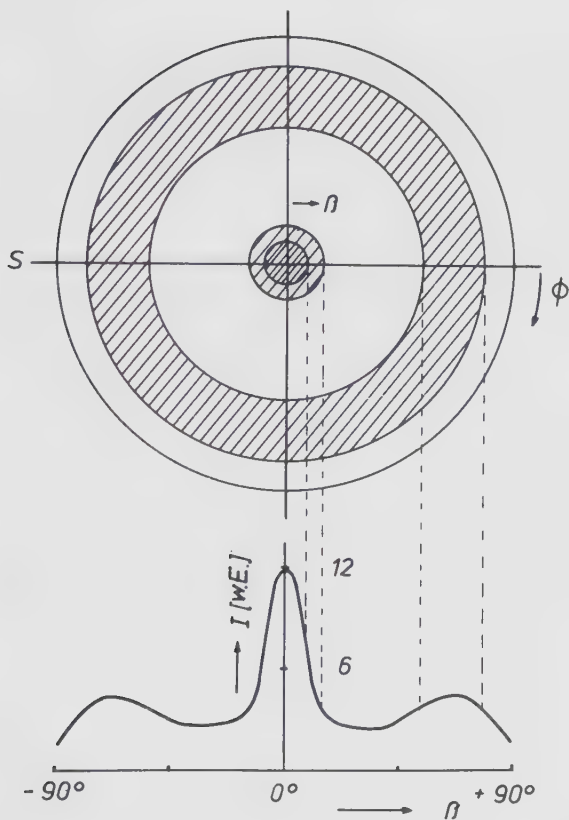


Abb. 35 I_{111}/d in Abhängigkeit von der Schichtdicke d
(Filme aus den Meßreihen 1 - 5)

a)



b)

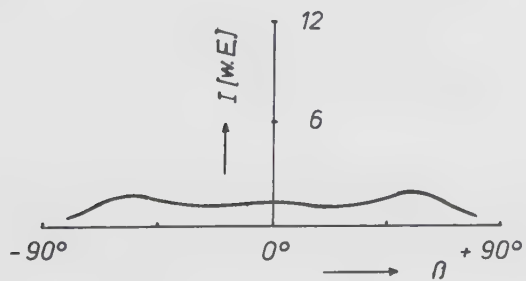


Abb.36 a) (111)-Polfigur und Texturprofil (Film-Nr.I/5a)
b) (200)-Texturprofil (Film-Nr.I/5a)

der Textur nimmt mit abnehmender Schichtdicke zu. Auch zeigt sich eine geringfügige Abhängigkeit von der Trägerorientierung, wobei in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Tab.6 die Streuung dann am geringsten ist, wenn die Nickelfilme auf bei 1200 K vorgeglühte Si{111}-Träger aufgedampft wurden.

Bei der Auswertung der Gitterkonstanten und Kristallitgrößen ist keinerlei systematische Abhängigkeit von der Trägerorientierung festzustellen. Deshalb sind in den Abb.37-40 stets die über fünf verschiedene Träger a) - e) (vergl. Tab.5, Spalte4) gemittelten a- bzw. D-Werte eingetragen.

Abb.37 zeigt zunächst die Gitterkonstanten für die Meßreihe 5 ($d = 2300 \text{ \AA}$) in der bekannten Auftragung gegen $\cos^2\theta/\sin\theta$. Die Gitterkonstanten liegen gegenüber denen des kompakten Materials (durchgezogene Gerade, vergl. Abb.10a) etwas erniedrigt, jedoch ist ein systematischer Gang mit der Kristallitorientierung nicht zu erkennen⁺⁾ . Stapelfehler oder thermisch induzierte Spannungen, die sich in charakteristischen Abhängigkeiten der Gitterkonstanten von der Orientierung äußern sollten (vergl. Abb.11), sind also weitgehend auszuschließen. Für bei Raumtemperatur auf Glasträger aufgedampfte Nickelfilme wurde dieses Verhalten bereits früher beobachtet (17). Eine Schichtdickenabhängigkeit der Gitterkonstanten existiert bei den hier diskutierten Nickelfilmen ebenfalls nicht (Abb.38).

Zur Ermittlung der Kristallitgrößen ist in Abb.39 gemäß (Gl.2.11) die Größe $\beta\cos\theta$ gegen $\sin\theta$ aufgetragen.

⁺⁾ Eine Gitterkonstantenerniedrigung ähnlicher Größenordnung wurde interessanterweise auch im System Gold-Silizium beobachtet (vergl. Abb.27, $d = 350 \text{ \AA}$)

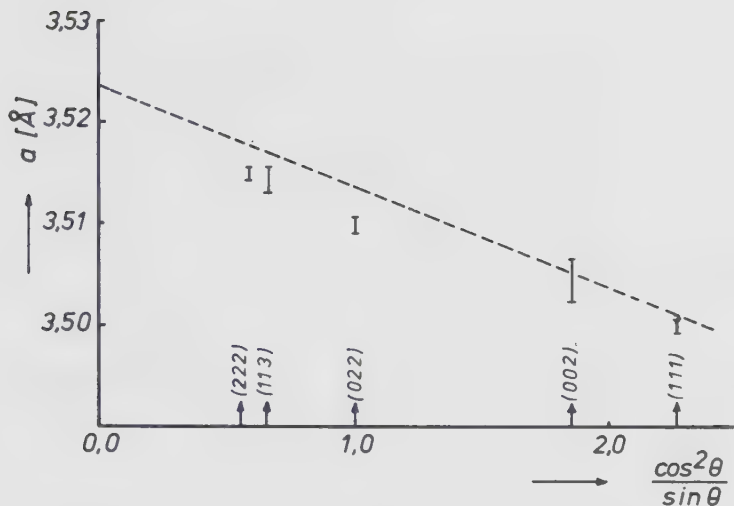


Abb.37 Gitterkonstante a in Abhängigkeit von $\cos^2 \theta / \sin \theta$
(gemittelte Werte aller Filme der Meßreihe 5)

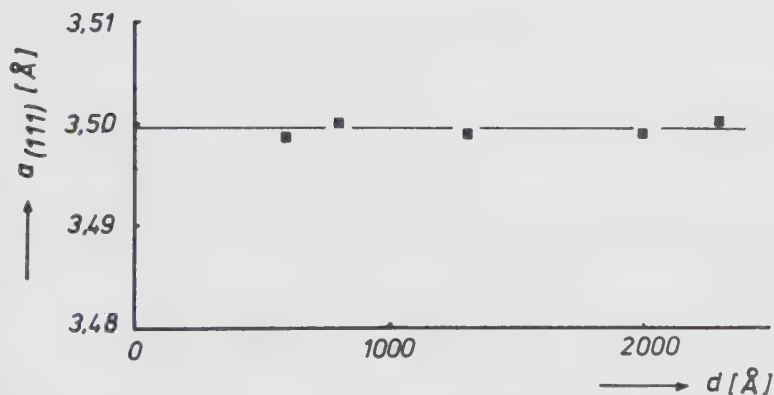


Abb.38 Gitterkonstanten, berechnet aus den (111)-Reflexen in Abhängigkeit von der Schichtdicke
(gemittelte Werte aller Filme der Meßreihen 1 - 5)

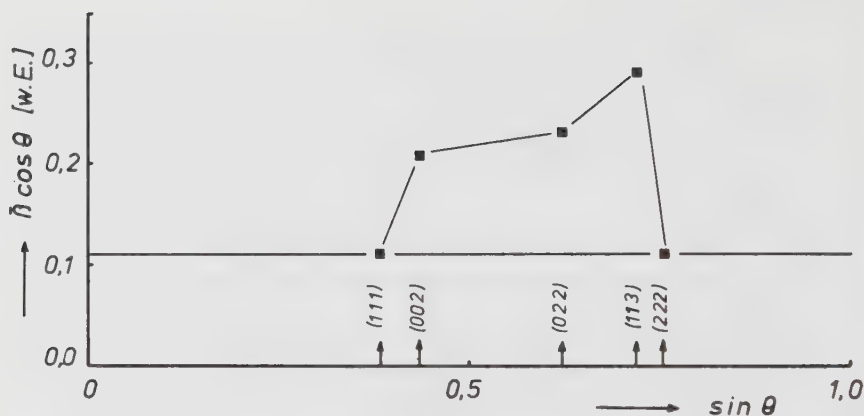


Abb.39 Abhängigkeit der physikalischen Linienbreite $\bar{\beta}$ von der Kristallitorientierung (hkl)
(gemittelte Werte aller Filme der Meßreihe 5)

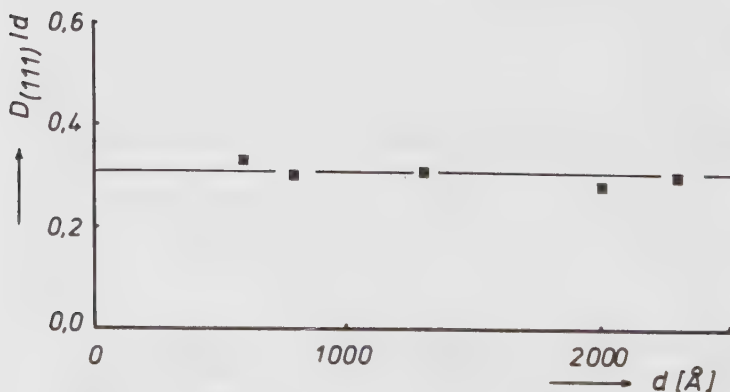


Abb.40 $D_{(111)}/d$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d
(gemittelte Werte von allen Filmen der Meßreihen 1 - 5)

Man findet wiederum das bereits früher gefundene Resultat(36), daß die für die $\{200\}$ -, $\{220\}$ - und $\{311\}$ -Reflexe erhaltenen Scos -Werte viel zu hoch liegen. In der zitierten Arbeit wurde dies darauf zurückgeführt, daß die entsprechenden Kristallite im Mittel kleinere Abmessungen besitzen als die $\{111\}$ -orientierten Kristallite.

Die in Abb.39 eingezeichnete Gerade verbindet die $\{111\}$ - und $\{222\}$ -Meßpunkte. Die Extrapolation auf $\sin\theta=0$ liefert gemäß (Gl.2.11) die mittlere Kristallitgröße D . Aus Abb.39 berechnet sich D eines $2300 \text{ \AA}$ dicken Films zu $800 \text{ \AA}$. Damit erhält man ein Verhältnis $D_{(111)}/d$ von $\approx 0,3$. Dieser Wert ist in Abb.40 eingetragen, zusammen mit den aus den Meßreihen 1 - 4 erhaltenen Werten. Man erkennt, daß auch in diesem Fall keinerlei Schichtdickenabhängigkeit nachzuweisen ist. Dabei bedeutet das D/d -Verhältnis $\approx 0,3$, daß die Kristallite im Mittel etwa dreimal kleinere Abmessungen haben als es der Schichtdicke entsprechen würde. Der Film muß demnach in allen Fällen aus mehreren übereinander angeordneten Kristallitlagen aufgebaut sein.

4.3 Einfluß einer Vordotierung der Siliziumträger

In umfangreichen Meßserien, die in Tab.5 in der Filmgruppe II zusammengefaßt sind, wurde versucht, in ähnlicher Weise wie beim Gold einen Einfluß einer Eigendotierung nachzuweisen. Zu diesem Zweck wurden die Siliziumträger zunächst mit einem Nickelvorfilm ($20 \text{ \AA}$) bedampft, welcher dann bei den in Tab.5 Spalte 7 angegebenen Temperaturen in das Silizium hineingeheizt wurde. Erst nach Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte dann der eigentliche Aufdampfprozeß. Leider konnte unter den angegebenen Bedingungen keinerlei Verbesserung der Filmstruktur und des Orientierungsgrades erzielt werden. Insbesondere war nie eine azimutale Ausrichtung der Kristallite in der Filmebene zu beobachten.

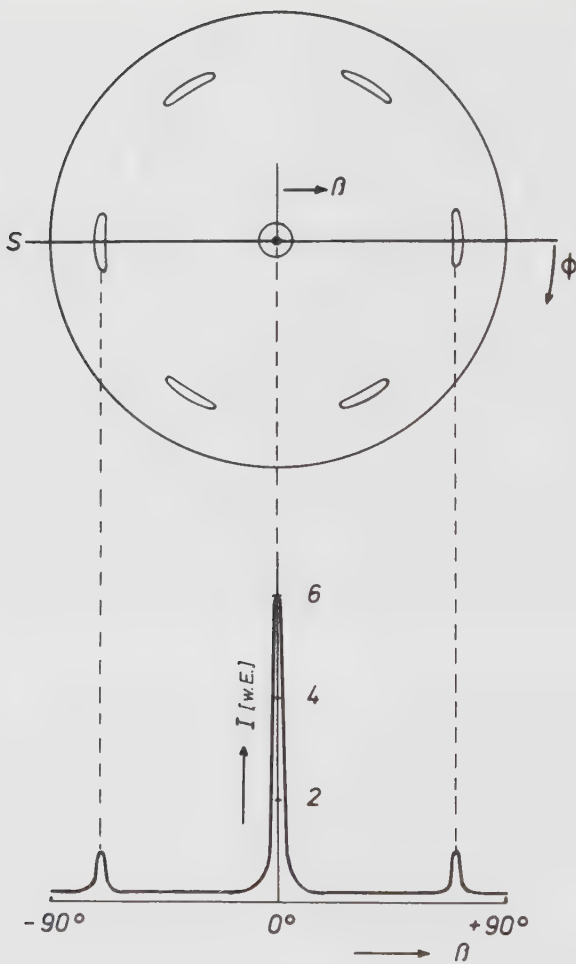


Abb.41 (111)-Polfigur und Texturprofil für Film Nr.III/9a
 ($d = 400 \text{ \AA}$; Träger: Au-dotiertes Si(111))

Dies gelingt erst, wenn man $\text{Si}\{111\}$ -Träger vor dem eigentlichen Bedampfen mit Nickel mit einem $20 \text{ \AA}$ dicken Goldfilm beschichtet und diesen bei 1000 K in das Silizium hineinheizt (Filmgruppe III in Tab.5). Jetzt zeigt sogar ein verhältnismäßig dünner Nickelfilm ($d=400 \text{ \AA}$) die in Abb.41 dargestellte sechszählige Polfigur. Allerdings ist die Streuung der Textur auch in diesem Fall noch etwa doppelt so groß wie bei einem in entsprechender Weise hergestellten Goldfilm. Bei der Verwendung von dotierten $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Trägern verschwindet die azimutale Ausrichtung wieder vollständig.

Die in diesem Abschnitt geschilderten Resultate stehen in Übereinstimmung mit neueren LEED-Untersuchungen(60). Dabei fand man ebenfalls nur dann eine deutlich nachweisbare Sechszähligkeit im LEED-Beugungsdiagramm, wenn der $\text{Si}\{111\}$ -Träger zuvor mit Gold dotiert worden war. Ein gewisser Widerspruch ergibt sich zu älteren LEED-Untersuchungen(66), wo auch ohne Golddotierung eine einkristalline Struktur der Nickelfilme beobachtet wurde. Im Licht der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate erscheinen diese einkristallähnlichen Strukturen jedoch nur dann erklärbar, wenn man annimmt, daß während der Glühbehandlung des Siliziums die Trägeroberfläche unbeabsichtigt durch von den Halterungen eindiffundierte Kupferatome "verunreinigt" worden war. In naher Zukunft ist geplant, diese Diskrepanz durch Aufdampfen auf Cu-vordodierte Siliziumträger endgültig zu klären(60).

Bezüglich Gitterkonstanten verhalten sich die Filme der Meßreihe 9 (Tab.5) völlig normal, Unterschiede gegenüber Abb.37 und 38 sind nicht nachzuweisen. Bei der Berechnung der Größe $\{111\}$ -orientierter Kristallite erhält man D-Werte, die im Gegensatz zu den Meßreihen 1 - 5 (Abb.40) der Schichtdicke nahezu entsprechen ($D/d \approx 1$).

5 Messungen mit der UHV-Beugungskammer

Wie eingangs bereits erwähnt, sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusätzlich eine Beugungskammer entwickelt werden, die es gestattet, strukturelle Verhältnisse in Filmen röntgenographisch untersuchen zu können, ohne die Proben dem Einfluß der Atmosphäre aussetzen zu müssen. Das Problem bestand darin, eine Kammer herzustellen, welche sowohl eine ausreichende Dichtigkeit, Stabilität und Durchlässigkeit für die Röntgenstrahlung besitzt als auch unter UHV-Bedingungen im Goniometer gedreht werden kann, um Beugungsintensitäten in einem genügend großen Winkelbereich erfassen zu können.

Wie es sich gezeigt hat, werden diese Forderungen mit der in Abb.42 schematisch dargestellten Beugungsanordnung befriedigend erfüllt. Wesentlichster Bestandteil dieser Anordnung ist die Beugungskammer K, welche über eine Justiereinrichtung J mit der Achse GA des Großwinkelgoniometers G verbunden ist. Der Metallschlauch M bildet eine flexible Kopplung der gesamten Beugungsanordnung an den in Abschnitt 2.1 beschriebenen UHV-Pumpstand, wodurch die erforderliche Drehbarkeit der Beugungskammer in einem Winkelbereich von 20 bis 70° (2θ -Werte) gewährleistet ist.

5.1 Die Beugungskammer

Die in Abb.42a dargestellte Beugungskammer besteht aus einem zylinderförmigen Glaskörper, welcher mit vier Ansatzstutzen AS_1 - AS_4 versehen ist. AS_1 und AS_2 enthalten je zwei beglaste Wolframdurchführungen, die zur Halterung und Heizung für den Siliziumeinkristallträger bzw. für die Aufdampfwendel dienen. AS_3 verbindet den Stabilisator S, welcher ein Schwingen der Probe während der röntgenographischen Untersuchung verhindert, fest

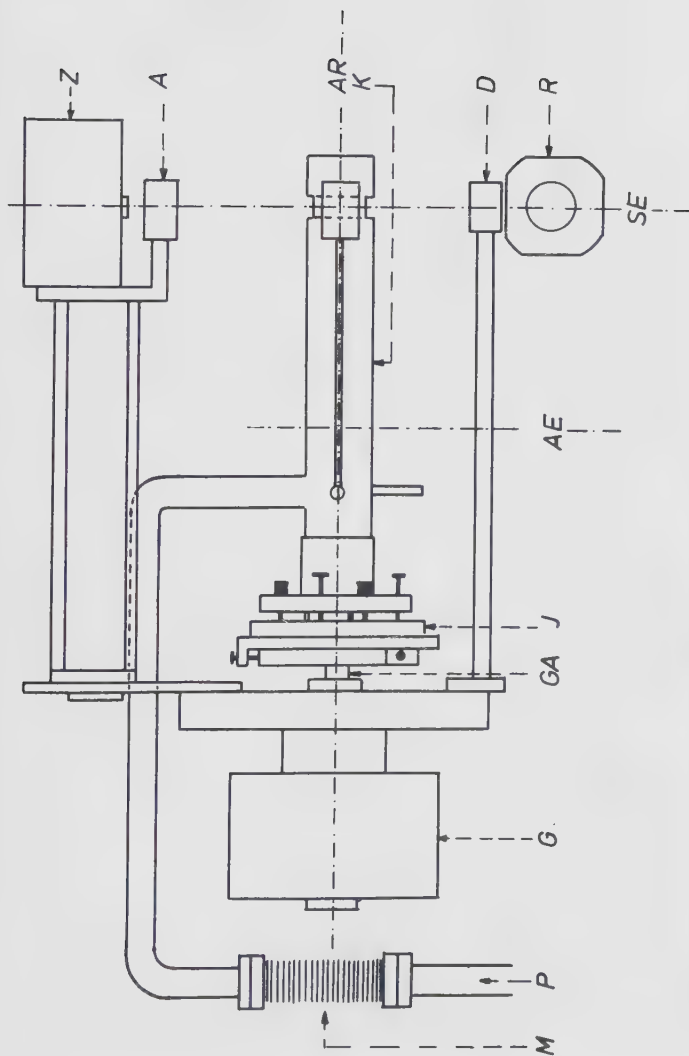


Abb. 42 Blockdiagramm der UHV-Beugungsanordnung

A = Auffangeinheit, AE = Absprengene, G = Goniometer, GA = Goniometer-
 achse, J = Justiereinheit, K = Beugungskammer, M = Metallschlauch,
 P = Verbindungsstück zum UHV-Pumpstand, R = Röntgenröhre, SE = Strahlen-
 ebene, Z = Zählrohereinheit

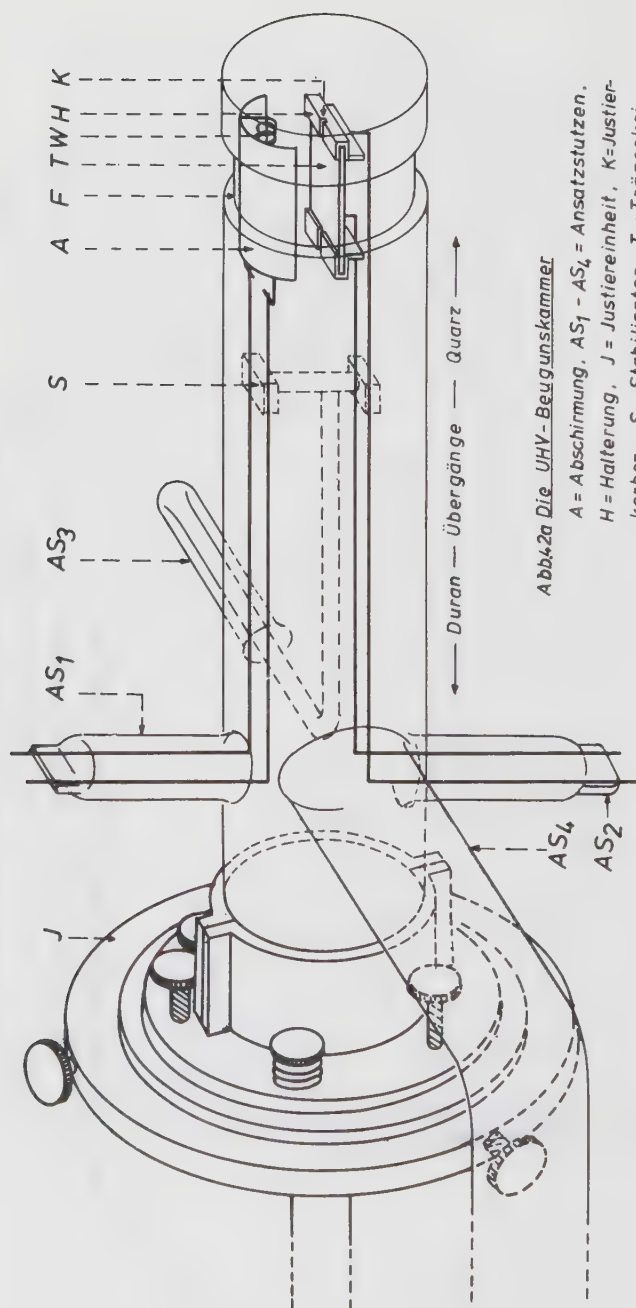


Abb.42a Die UHV-Beugungskammer

A = Abschirmung, AS₁ - AS₄ = Ansatzstützen,
H = Halterung, J = Justiereinheit, K = Justier-
kerben, S = Stabilisator, T = Trägerkri-
stall, W = Wendel, F = Fenster

mit der Kammerwand. AS_4 dient zur Kopplung der Beugungskammer an den UHV-Pumpstand (s.a. Abb.41). In dem in Abb. 42a dargestellten Bereich besteht die Kammer aus Duranglas. Über mehrere Glasübergänge schließt sich daran der aus Quarzglas (Suprasil) gefertigte Kammerkopf K an, in welchem sich der Träger T und die abgeschirmte Wendel W befinden.

Der Kammerkopf besitzt zur Erhöhung des Transmissionsgrades für Röntgenstrahlung ein eingetätztes Beugungsfenster F. Dieses Fenster muß einerseits eine ausreichende Dicke aufweisen, um dem Atmosphärendruck standzuhalten und Kammerdrucke im 10^{-10} Torr-Bereich zu ermöglichen, andererseits muß es wegen der verhältnismäßig starken Absorption der Röntgenstrahlung möglichst dünn und gleichmäßig ausgebildet sein. Umfangreiche Vorversuche ergaben, daß diesen gegensätzlichen Forderungen durch Wahl einer Fensterstärke von $d_F = 0,2$ mm weitgehend Rechnung getragen werden kann. Allerdings gelingt die Herstellung dieses Fensters mittels Anätzen eines 2 mm wandstarken Suprasilrohrs nur bei strikter Beachtung verschiedener Bedingungen. So muß der Übergang von 2 mm auf 0,2 mm in mindestens fünf Stufen erfolgen, um ausreichende mechanische Stabilität zu gewährleisten. Die Ätzlösung (Flußsäure/Schwefelsäure) muß während eines Ätzprozesses mehrfach neu angesetzt werden, um die Bildung von Blasen und Rillen zu vermeiden. Bei Beachtung aller Vorsichtsmaßnahmen läßt sich eine Genauigkeit der Fensterstärke kleiner als 0,02 mm (<10%) erzielen.

5.2 Justierung der UHV-Beugungskammer

Die Justierung der Kammer erfolgt bei abgesprengtem Kammerkopf nach Einsetzen des Trägerkristalls in die dafür vorgesehene Halterung mit Hilfe eines Laser-Strahls. Die Verbindung mit dem Pumpstand ist dabei vollständig

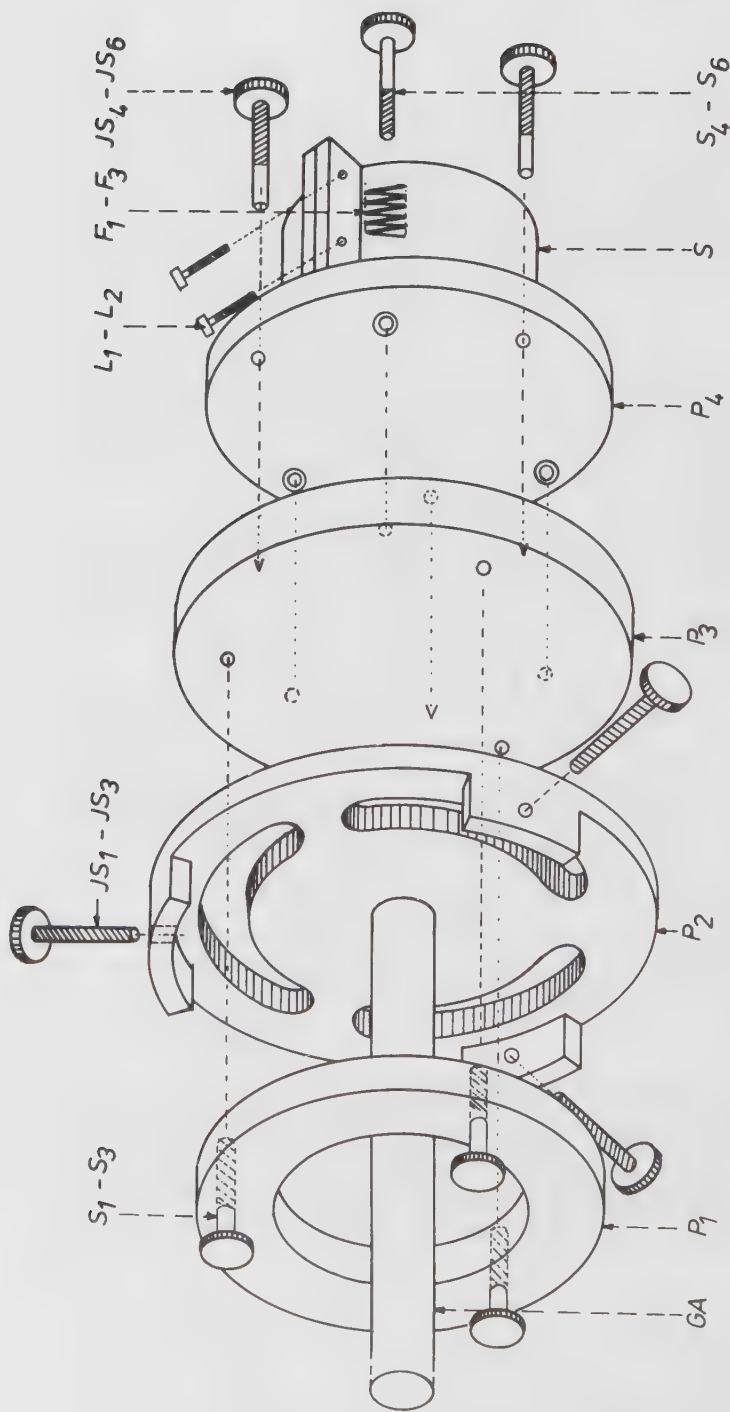


Abb. 43 Sprengzeichnung der Justiereinheit

$P_1 - P_3$ = Druckfedern, GA = Goniometerachse, JS₁ - JS₆ = Justierschrauben
 $L_1 - L_2$ = Laschenschrauben, P₁ = Gegenplatte, P₂ = Grundplatte, P₃ = Justier-
 platte, P₄ = Druckplatte, S = Schellenhalterung, S₁ - S₃ = Bundschrauben,
 S₄ - S₆ = Führungsschrauben

gelöst, um den Trägerkristall mittels der in Abb.43 dargestellten Justiereinrichtung in die gewünschte Lage bringen zu können.

Zunächst wird die Trägeroberfläche mittels eines durch die Justierkerben K (Abb.42a) einfallenden Laserstrahls zentriert. Die Justierschrauben JS_1 - JS_3 (Abb.43) dienen dabei zur Parallelverschiebung des Trägers bezüglich der Goniometerachse, während mit Hilfe der übrigen Justierschrauben JS_4 - JS_6 Verkippungen der Trägeroberfläche aus der Goniometerachsenrichtung korrigiert werden können.

Nach erfolgtem Zentrieren werden die Bundschrauben S_1 - S_3 angezogen, wodurch die Justierplatte P_3 , Gegenplatte P_1 und Grundplatte P_2 , an welcher die Goniometerachse angeschweißt ist, fest miteinander verbunden werden. Durch den Druck der Federn F_1 - F_3 wird die Druckplatte über die eingestellten Justierschrauben JS_4 - JS_6 auf die Justierplatte gepreßt und in dieser Lage festgehalten. Die Führungsschrauben S_4 - S_6 bilden dabei die eigentliche Verbindung zwischen Druckplatte und Justierplatte und verhindern gleichzeitig deren gegenseitige Verdrehungen. Die Beugungskammer selbst befindet sich stets unverändert bezüglich ihrer Lage in einer Schellenhalterung S, welche auf die Druckplatte aufgeschweißt wurde.

Die Nullgradeinstellung des Glanzwinkels erfolgt wiederum mit Hilfe des Laserstrahls. Dabei wird die Goniometerachse mit dem justierten Träger so ausgerichtet, daß die Mittellinien des Divergenzschlitzes und des Aufgangsschlitzes genau in einer Ebene mit der Trägeroberfläche liegen. Zur abschließenden Überprüfung der gesamten Justierung dient eine Eichmessung, wie sie im Abschnitt 2.5.1 ausführlich beschrieben wurde. Allerdings verwendet man jetzt als Eichsubstanz der Einfachheit halber den Siliziumeinkristall. Bestätigt diese Eichmessung eine aus-

reichende Justierung der Beugungsanlage, erfolgt das Anschmelzen der Glashaube des Kammerkopfes an die Zelle bei AE (vergl. Abb. 42).

5.3 Herstellung der Filme

Zunächst wird die justierte Zelle an den UHV-Pumpstand, wie in Abb. 42 wiedergegeben, angeschlossen. Da sich der Metallschlauch unter dem Einfluß des Vakuums etwas zusammenzieht, wird er zuvor entsprechend zusammengepreßt und durch Klammern gehalten, bis das Anflanschen und Evakuieren der Anlage erfolgt ist. Anschließend löst man die Klammern und heizt die Beugungskammer einschließlich der Vakuumzuführungen bei einer Temperatur von etwa 200°C über mehrere Stunden hinweg aus. Das Reinigen des Kristallträgers sowie das Bedampfen geschieht anschließend entsprechend dem in Abschnitt 3.1 ausführlich beschriebenen Verfahren.

5.4 Untersuchungen an Goldfilmen

Bei der Diskussion in Abschnitt 3.1 hatte sich gezeigt, daß sich bei extrem dünnen Goldschichten ($d = 45\text{\AA}$) dem Gold-{111}-Reflex ein intensitätsschwacher, sehr scharfer Reflex überlagert, der durch die Golddotierung des Siliziumkristalls vor dem eigentlichen Bedampfen verursacht wurde. Im Rahmen dieser Arbeit war es deshalb von besonderem Interesse, den Dotierungsvorgang genauer zu studieren. Hierfür ist die UHV-Beugungskammer natürlich besonders geeignet, da alle Vorgänge beim Aufheizen der Siliziumträger unter UHV-Bedingungen direkt röntgenographisch registriert werden können.

Zunächst wird ein frisch geätzter Si{111}-Kristall mit Gold bedampft (Schichtdicke $\approx 20\text{\AA}$). Intensitäten des Au-{111}-Reflexes können dann infolge der immer noch starken Absorption des Kammerfensters noch nicht nachgewiesen werden. Das gleiche gilt nach Hochheizen des Trägers auf ca.

1000 K und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur. Weiteres Aufdampfen von 280 Å Gold führt zu dem in Abb. 44.a dargestellten Au{111}-Reflex, aus welchem sich eine Winkellage $2\theta = 38,20^\circ$ und eine gemessene Halbwertsbreite $B_0 = 0,32^\circ$ ablesen läßt.

Mit diesem Film werden die Heizzyklen (a) bis (h) durchfahren, die in Abb.45 schematisch dargestellt sind. Sofort nach Erwärmung auf 400 K verschwindet der Goldreflex vollständig. Nach einer Heizdauer von etwa einer Minute wird die Heizung abgeschaltet. Der Film kühlt ab, und der Goldreflex erscheint wieder unverändert (Zyklus a). Das gleiche gilt für die Zyklen (b) bis (d). Nach einminütigem Aufheizen auf ca.900 K und anschließender Abkühlung des Films auf Raumtemperatur (Zyklus e) beobachtet man eine merkliche Intensitätsabnahme (Abb.44b). Aufheizen auf 1000 K und nachfolgende Abkühlung auf Raumtemperatur bringen keine wesentliche Änderung mehr (Zyklus f), ebenfalls nicht längere Glühdauern von 5 bzw. 15 Minuten (Zyklen g und h).

Interessant ist dabei, daß die Abkühlung des Films auf Raumtemperatur wesentlich schneller erfolgt als das jeweilige Wiederauftauchen des Gold{111}-Reflexes. Das soll am Beispiel der Abb.46 (Zyklus g) erläutert werden. Abb.46a zeigt zunächst den Goldreflex bei Raumtemperatur, der im Gegensatz zum Silizium{111}-Reflex bei 1000 K (Abb.46b) vollständig verschwindet. Stellt man nun das Goniometer fest auf das Maximum des Gold{111}-Reflexes ein und schaltet die Heizung aus, so beobachtet man die in Abb.46c dargestellte Zeitabhängigkeit des Intensitätsanstieges. Schraffiert eingezeichnet ist die Zeitspanne, die für die Abkühlung des Films auf 330 K benötigt wird, und die in einem getrennten Versuch mit Hilfe eines Thermoelements ermittelt wurde. Man erkennt, daß der Zeitbedarf für die Ausbildung des Gold{111}-Reflexes erheblich höher ist.

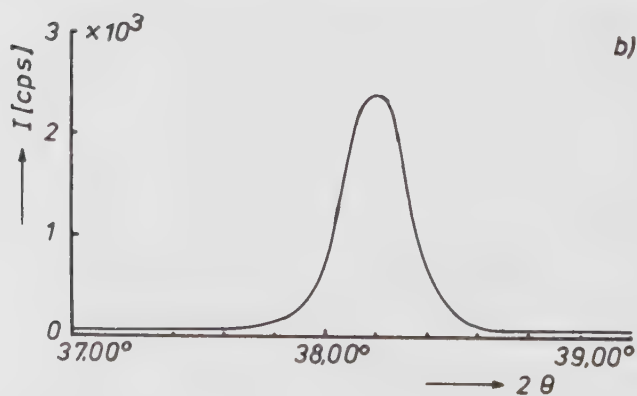
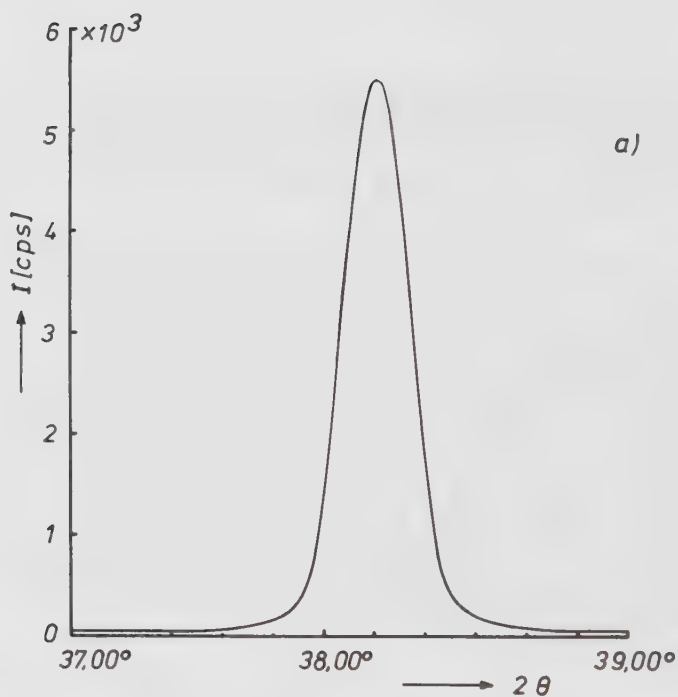


Abb.44 a) (111)-Beugungsreflex eines im UHV aufgedampften und vermessenen Goldfilms

Abb.44 b) (111)-Beugungsreflex des gleichen Films nach einminütiger Temperung bei 900 K (Zyklus e)

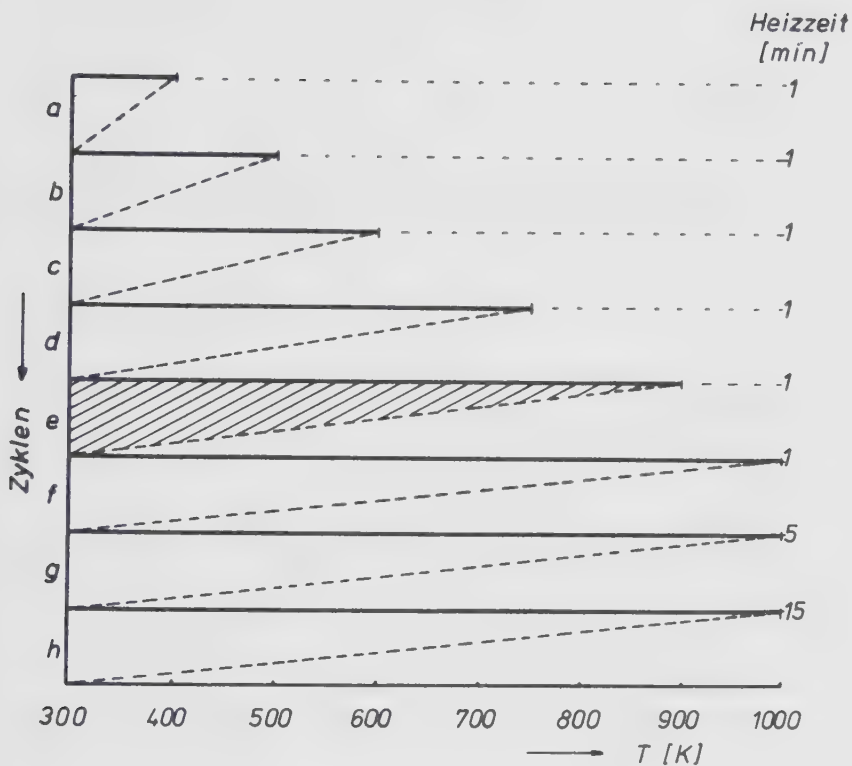


Abb.45 Übersicht der im UHV durchgeführten Heizzyklen

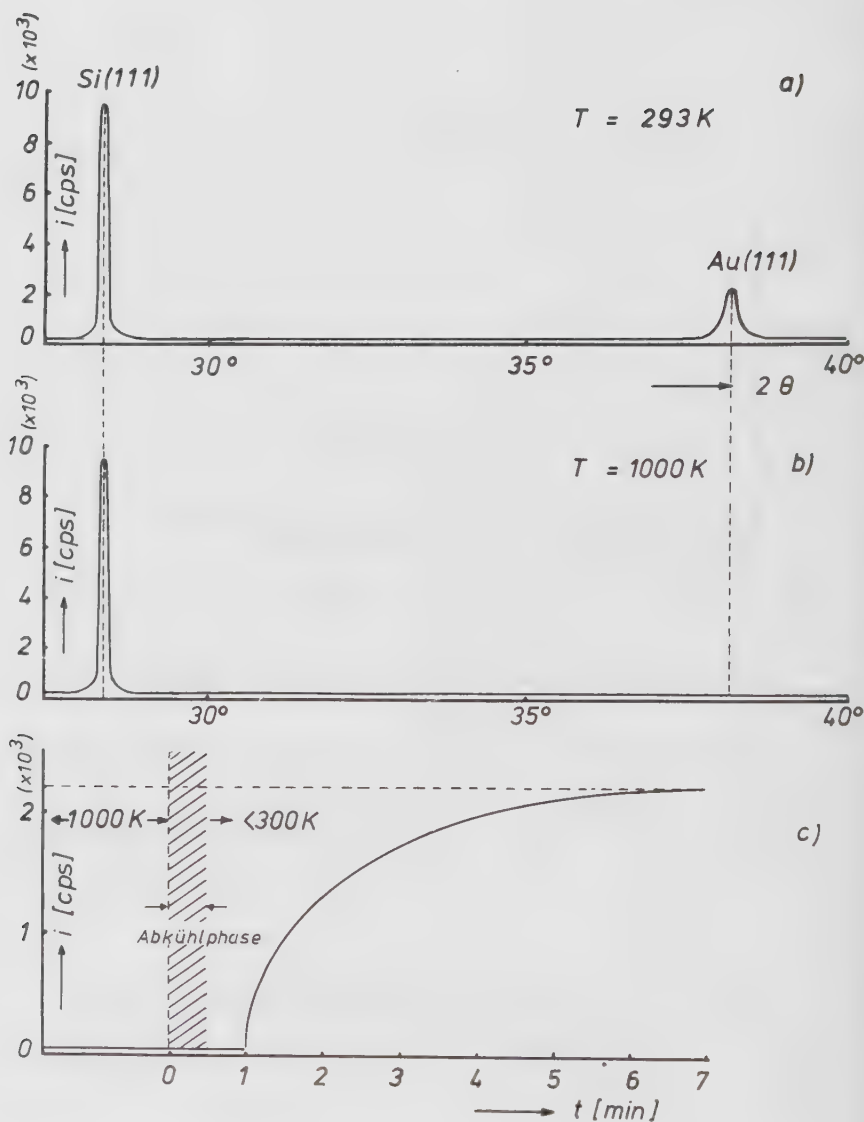


Abb.46 Einfluß der Temperatur eines Goldfilms auf dessen (111)-Beugungsreflex (Zyklus π)
(Träger: mit Gold vordotierter Si(111)-Einkristall)

Eine mögliche Deutung dieses Verhaltens des Systems Gold - Silizium geht von dem für kompakte Legierungen der Zusammensetzung 69% Au, 31% Si experimentell ermittelten eutektischen Punkt bei $T_e \approx 640$ K aus (67). Da zu erwarten ist, daß dieser Wert für dünne Schichten noch erheblich tiefer liegt (68), ließe sich das Verschwinden des Gold-Peaks bei höheren Temperaturen auf die Ausbildung einer flüssigen Filmphase zurückführen. Daß dies auch schon bei den kleinsten angewandten Heizströmen ≈ 1 Amp (entsprechend einer Trägertemperatur von ca 400 K) beobachtet wird, kann dadurch erklärt werden, daß die Filmtemperatur infolge eines Nebenschlusses des Heizstromkreises möglicherweise höher liegt als die Temperatur des Siliziumträgers.

Das Wiedererscheinen des Gold-Peaks bei Raumtemperatur wäre dann durch eine mit einem gewissen Zeitaufwand verknüpfte Entmischung und Erstarrung der flüssigen Phase zu erklären. Zu erwarten wäre die Ausbildung kleiner Goldkristalle, die durch Siliziumbereiche voneinander getrennt sind. In der Tat konnte durch Widerstandsmessungen an in gleicher Weise vorbehandelten Siliziumträgern nachgewiesen werden, daß das Hineinheizen eines 250 Å dicken Goldfilms keinesfalls zur Ausbildung eines zusammenhängenden Goldfilms führt (20). Ferner fand man mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie, daß die Oberfläche eines solchen Au/Si-Eutektikums tatsächlich sowohl Gold als auch Silizium enthält (19).

Der große Einfluß der Golddotierung der Siliziumträger auf die Struktur nachträglich aufgedampfter Filme wäre dann darauf zurückzuführen, daß die im Oberflächenbereich des Siliziumeinkristalls eingebetteten Goldkristalle im Zusammenspiel mit der Trägerorientierung als Matrix für das weitere Filmwachstum dienen.

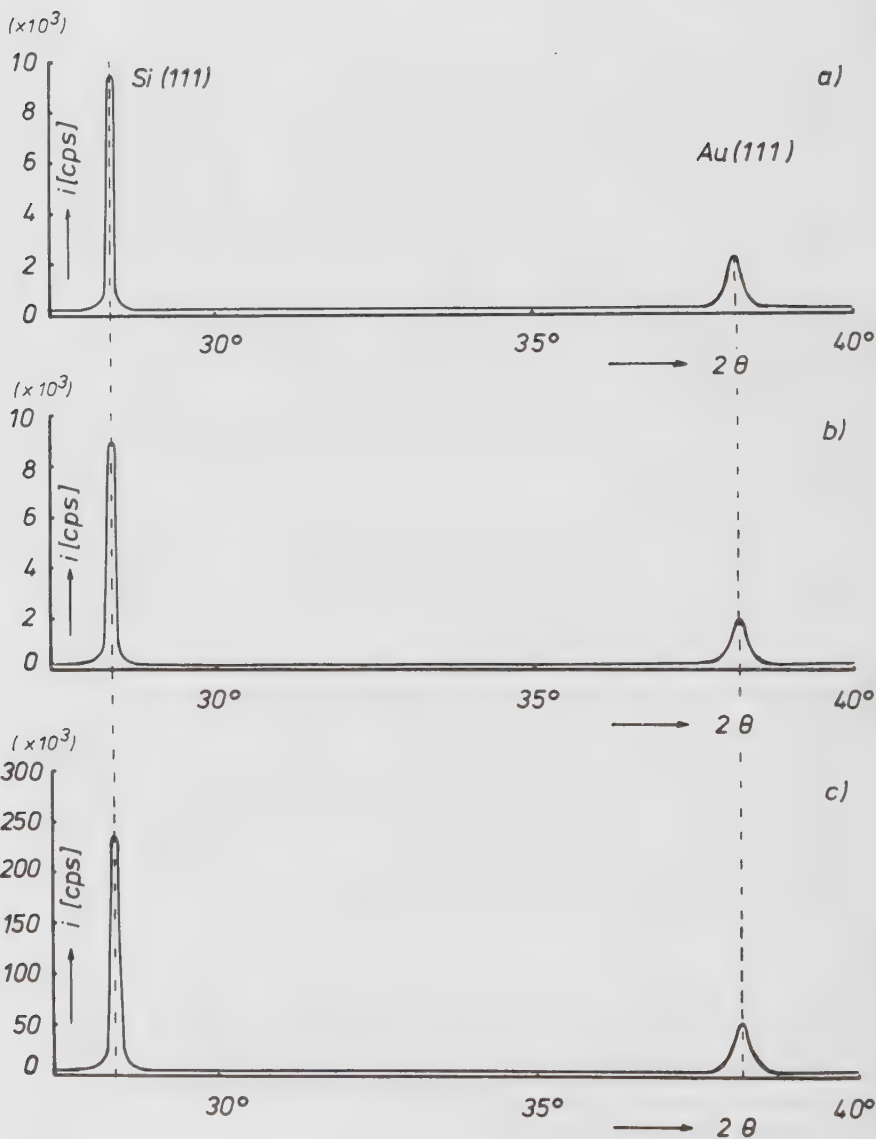


Abb. 47 (111)-Beugungsreflexe von Silizium und Gold

- a) gemessen im UHV
- b) gemessen unmittelbar nach dem Belüften
- c) gemessen ohne Kammerkopf

Um den Einfluß der Atmosphäre auf den Goldfilm untersuchen zu können, wird die Beugungskammer belüftet, und die Probe unmittelbar nach dem Belüften sowie nach Ablauf einer Woche in gleicher Weise untersucht. Dabei werden die in Abb.47 wiedergegebenen Intensitätsverhältnisse beobachtet. Ein Vergleich der Abb.47a mit Abb.47b läßt erkennen, daß Winkellagen sowie Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe trotz Belüftens unverändert geblieben sind. Nur die Intensitäten der an der Atmosphäre vermessenen Reflexe weisen eine geringfügige Abnahme (ca 10%) auf, was auf die zusätzliche Röntgenabsorption durch die in die Kammer eingeströmte Luft zurückzuführen ist. Auch nach Ablauf einer Woche ergibt sich keine Änderung.

Eine Aussage darüber, wie groß der Intensitätsverlust ist, der durch die Absorption der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch das Kammerfenster bewirkt wird, gelingt durch eine zusätzliche Messung bei abgesprengtem Kammerkopf. Der Vergleich der Amplitudenwerte der {111}-Reflexe von Gold und Silizium, wie sie sich einmal im Ultrahochvakuum später bei abgesprengtem Kammerkopf ermitteln lassen (Abb.47e), zeigt, daß die Intensitäten im vorliegenden Fall um den Faktor 27 geschwächt werden.

5.5 Untersuchungen an Nickelfilmen

Von besonderem Interesse im Rahmen dieser Arbeit war auch der Nachweis, daß die Atmosphäre die röntgenographisch ermittelte Struktur der Nickelfilme nicht merklich beeinflusst. Dieses wurde ja stillschweigend bei allen bisherigen Strukturanalysen vorausgesetzt. Zwar wurde schon in früheren Arbeiten versucht, den entsprechenden Nachweis zu führen, doch gelang es dort nur für Filme, die bei Restgasdrucken von 5×10^{-6} Torr aufgedampft worden waren (69). Die dort verwendete Beugungskammer enthielt ein geklebtes Berylliumfenster und war deshalb für den UHV-Bereich

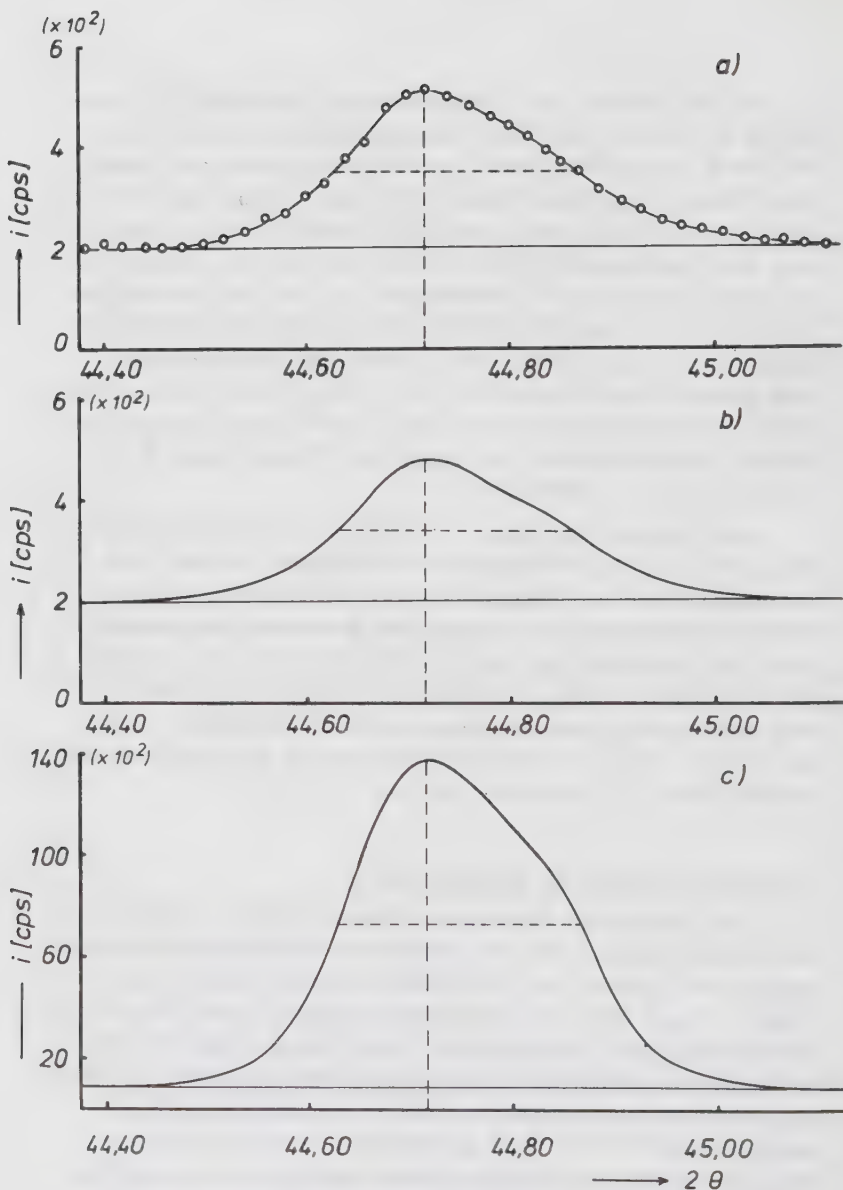


Abb. 48 Punktweise vermessener (111)-Beugungsreflex eines Nickelfilms ($d = 800 \text{ \AA}$)

- a) gemessen im UHV
- b) gemessen unmittelbar nach dem Belüften
- c) gemessen ohne Kammerkopf

nicht zugänglich. Wie bei den im letzten Abschnitt diskutierten Goldfilmen, soll auch bei Nickelfilmen der Atmosphäreinfluß auf die Filmoberfläche untersucht werden. Abb.48a zeigt für das Beispiel eines etwa 800 Å dicken Nickelfilms die Intensitätsverteilung des $\{111\}$ -Reflexes, wie sie bei der punkweisen Vermessung des frisch aufgedampften Films im UHV erhalten wird^{*)}. Abb.48b zeigt den gleichen Reflex, wie er unmittelbar nach dem Belüften der Beugungskammer registriert wird. Neben einem geringen Intensitätsunterschied, der wiederum auf Absorption der Röntgenstrahlung durch die in die Zelle eingeströmte Luft erklärt werden kann, hat sich an der Winkellage sowie Halbwertsbreite nichts geändert. Auch nach Ablauf einer Woche können bei einer entsprechenden Wiederholungsmessung keine diesbezüglichen Änderungen festgestellt werden. Mit Sicherheit kann daraus geschlossen werden, daß der Atmosphäreinfluß, wenn überhaupt, dann nur eine so geringe Rolle spielt, daß er bei der röntgenographischen Untersuchung nicht in Erscheinung tritt.

Abb.48c zeigt schließlich die Intensitätsverteilung des $\text{Ni}\{111\}$ -Reflexes, nachdem der Kammerkopf von der Zelle abgesprengt worden war. Wie bereits im Falle der Goldfilme wird auch hier die Beugungsintensität durch das Kammerfenster etwa um den Faktor 27 geschwächt.

^{*)} Um eine relativ starke Intensität zu erhalten, wurde der Film, gemäß dem in Abschnitt 4.3 ausführlich behandelten Verfahren, auf einen mit Gold dotierten $\text{Si}\{111\}$ -Einkristall aufgedampft.

6. Zusammenfassung

Es wird über röntgenographische Untersuchungen an Gold- und Nickelfilmen berichtet, die auf unterschiedlich geschnittene Silizium-Einkristall-Träger sowie auf amorphe Glaträger aufgedampft wurden. Systematisch variiert wurden die Schichtdicke der Filme sowie die Vorbehandlung der Siliziumträger. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Großwinkel-Goniometers und Texturanalysators durchgeführt, wobei durch Verwendung eines doppelt fokussierenden Monochromators sowie eines automatischen Schrittschaltwerkes mit Druckereinheit eine extrem hohe Genauigkeit erzielt werden konnte. Analysiert wurden neben den Polfiguren hauptsächlich Winkellage und Halbwertsbreite der Beugungsreflexe, was Rückschlüsse auf Orientierung, Größe und Ordnungsgrad der Kristallite in den Filmen ermöglichte.

Die Herstellung einkristallähnlicher, also sehr geordneter Goldfilme gelingt nur auf sauerstofffreien $\text{Si}\{111\}$ -Oberflächen, nicht aber bei Verwendung von Siliziumträgern mit merklichem Sauerstoffgehalt oder anderer Schnittflächenorientierung. In allen Fällen weisen die Goldfilme jedoch eine mehr oder weniger ausgeprägte $\{111\}$ -Vorzugsorientierung auf. Durch Anwendung einer speziellen Vorbehandlung der $\text{Si}\{111\}$ -Träger (Vordotierung) lassen sich Filme herstellen, die selbst bei Schichtdicken von 45 Å noch gut meßbare Reflexe liefern. Diese Filme zeichnen sich durch eine außergewöhnliche Planparallelität der Begrenzungsflächen aus. Ferner zeigen die für diese Filme gefundenen Gitterkonstanten des Goldes gegenüber dem Wert des kompakten Materials deutliche Erhöhungen.

Mit Hilfe einer Vordotierung des Siliziumträgers lassen sich auch Nickelfilme mit einer einkristallähnlichen Struktur erzeugen. Hier findet man jedoch, daß der Ordnungsgrad der Kristallite in den Filmen unter ver-

gleichbaren Bedingungen stets weniger groß ist als im Fall der aufgedampften Goldfilme. Ein Schichtdickeneinfluß kann hier nicht nachgewiesen werden.

Weiterhin wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Beugungskammer entwickelt, die es gestattet, Filme unter Ultrahochvakuum-Bedingungen aufzudampfen und in situ röntgenographisch zu untersuchen. Diese Kammer besitzt ein Quarzfenster, welches die verwendete Röntgenstrahlung beim Durchgang um den Faktor 1:27 schwächt. Dennoch ist es auf Grund der hohen Meßgenauigkeit der Anlage möglich, Strukturen von Filmen mit Schichtdicken von etwa 500 Å noch zuverlässig ermitteln zu können. Mit Hilfe dieser Kammer wird nachgewiesen, daß der Atmosphäreneinfluß die für röntgenographische Untersuchungen relevante Struktur der Filme nicht ändert, außerdem wird die reversible Verflüssigung und Erstarrung eines eutektischen Gemisches im System Gold-Silizium bei erhöhten Temperaturen nachgewiesen.

Anhang I/II

Computerprogramme

zur

Auswertung der Beugungsreflexe

Computerprogramme zur Auswertung der Beugungsreflexe

Für die Auswertung der Meßdaten nach den in Abschnitt 2.4.1 und 2.4.2 angegebenen Verfahren wurden zwei Fortran-Programme erstellt. Die Berechnungen erfolgten an einer CD 2300 der Firma Control Data im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg.

Bei beiden Programmen werden als Kenndaten neben den gemessenen Intensitätswerten der Anfangswinkel der ersten Impulsrate, die sich nach der Menge der Meßpunkte richtende Anzahl von Fourierkoeffizienten sowie Skalierungsdaten eingegeben.

Zur Auftrennung eines Beugungsreflexes in seine $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Komponenten (Programm I) werden als zusätzliche Kenndaten das Amplitudenverhältnis k und der Linienabstand δ benötigt. Zur Durchführung der Reihenentwicklung als auch der Fouriertransformation (Ermittlung des physikalischen Linienprofils nach Programm II) werden vorhandene Unterprogramme aufgerufen.

Computerprogramm I

```

LN 0001      DIMENSION ITEXT(20),A(150),B(150),F(600),FF(600),FFF(600),FNT(300)
LN 0002      DIMENSION LTEXT(3)
LN 0003      COMMON A,B,FF,FFF,FNT,ITEXT
LN 0004      COMMON /PI1/ PI,N
LN 0005      DATA LTEXT /12HDAEMPUNG = /
LN 0006      PI = 4.*ATAN(1.)
LN 0007      CALL PLOTOP
LN 0008      1000 CONTINUE
LN 0009      READ(60,1) ITEXT
LN 0010      FORMAT(20A4)
LN 0011      IF (ITEXT(1).EQ.4H***) GOTO 2000
LN 0012      WRITE(61,2) ITEXT
LN 0013      2  FORMAT(1H1,10X,99(1H*)/11X,1H$,36X,1H*/11X,4H*      ,20A4,4H */
LN 0014      *11X,1H*,86X,1H*/11X,38(1H*)
LN 0015      READ(60,10) RK,DEL,ABP
LN 0016      WRITE(61,51) RK,DEL
LN 0017      READ(60,10) SCY,SCX
LN 0018      DELTA=DEL/ABP
LN 0019      51  FORMAT(1H0,10X,*K = *,0PF3.1,*      DELTA = *,F8.5)
LN 0020      READ (60,11) M ,IPUNKT
LN 0021      11  FORMAT(2I2)
LN 0022      IF(IPUNKT.EQ.0) IPUNKT = 3
LN 0023      READ(60,10) FNT
LN 0024      10  FORMAT(8E10.4)
LN 0025      DO 20 I=1,300
LN 0026      IF(FNT(I).EQ..0) GOTO 30
LN 0027      20  CONTINUE
LN 0028      30  IP = I-1
LN 0029      DO 70 I = 2, IP
LN 0030      70  FNT(I) = FNT(I) - FNT(1)
LN 0031      FNT(1) =.0
LN 0032      N = (IP-1)/2
LN 0033      IF (M.GT.N.OP.M.EQ.0) M = 12
LN 0034      IF (M.LT.0) M = N

```

```

LN 0035      MX = N-M
LN 0036      WRITE(61,200) N,M,MX,IPUNKT
LN 0037      FORMAT(1H0,10X,*ANZAHL DER MESSPUNKTE = *,I4/
LN 0038      *1H0,10X,*ANZAHL DER FOURIERKOEFFIZIENTEN = *,I4/
LN 0039      *1H0,10X,*DAEMPfung = *,I4/
LN 0040      *1H0,10X,*ANZAHL DER ZEICHENPUNKTE PRO MESSPUNKT = *,I4)
LN 0041      CALL FORIT(FNT,N,M,A,B,IER)
LN 0042      WRITE(61,300)
LN 0043      FORMAT(1H0,10X,*FOURIERKOEFFIZIENTEN<*)
LN 0044      L = M+1
LN 0045      WRITE(61,50)(A(I),I=1,L,1)
LN 0046      WRITE(61,50)(B(I),I=1,L,1)
LN 0047      FORMAT(20(1H0,10X,10(1PE12,3)/))
LN 0048      MM = M+1
LN 0049      CALL DINAQ(3)
LN 0050      LL = LIMIT(1)
LN 0051      CALL MOVE(2,...,8)
LN 0052      CALL PLARRY(.4,.0,ITEXT,90)
LN 0053      CALL ORIGIN(2,...)
LN 0054      CALL MOVE(.0,25.)
LN 0055      CALL DRAW(.0,.0)
LN 0056      CALL DRAW(35,...,0)
LN 0057      MM = IP*IPUNKT
LN 0058      CALL MOVE(33,...,26.)
LN 0059      CALL PLARRY(.4,.0,LTXT,12)
LN 0060      CALL PLNUMB(.4,.0,FLOAT(4X),-1)
LN 0061      CALL MOVE(.0,FUN(A,B,MM,.0)*SCY)
LN 0062      V2 = 1./IPUNKT
LN 0063      DO 40 I=1,MM
LN 0064      F(I) = FUN(A,B,MM,V2*(I-1))
LN 0065      CALL DRAW(V2*SCX*(I-1),F(I)*SCY)
LN 0066      CONTINUE
LN 0067      DO 110 I = 1,IP
LN 0068      CALL MOVE(SCX*(I-1),FNT(I)*SCY)
LN 0069      CALL PLSYMB(.1,.0,110)
LN 0070      DO 120 I = 1,MM
LN 0071      CALL FAL(A,B,MM,V2*(I-1),DELTA,RK,FF(I),FFF(I))
LN 0072      CALL MOVE(.0,.0)
LN 0073      DO 130 I = 1,MM
LN 0074      CALL DRAW(SCX*V2*(I-1),FF(I)*SCY)

```

```

LN 0075 CALL MOVE(.0,.0)
LN 0076 DO 140 I = 1,MM
LN 0077 CALL DRAW(SCX*V2*(I-1),FFF(I)*SCY)
LN 0078 IF(IEP,NE.0) WPITF(61,100) IER
LN 0079 100 FORMAT(1H0,10X,*FEHLER IER = *,I3,* (SIEHE BESCHREIBUNG VON FORIT)
LN 0080 ***)
LN 0081 GOTO 1000
LN 0082 CALL PLOTCL
LN 0083 EN)

LN 0001 FUNCTION FUN(A,B,MM,X,DELTA,RK,FA1,FA2)
LN 0002 COMMON /PI1/ PI,N
LN 0003 DIMENSION A(MM),B(MM)
LN 0004 F = .0
LN 0005 DO 42 J = 1,MM
LN 0006 F = F + A(J)*COS(2.*PI/(2*N+1)* X *(J-1)) +
LN 0007 * B(J)*SIN(2.*PI/(2*N+1)* X *(J-1))
LN 0008 *
LN 0009 42 CONTINUE
LN 0010 FUN = F
LN 0011 RETURN
EN)

LN 0001 SUPROUTINE FAL(A,B,MM,X,DELTA,RK,FA1,FA2)
LN 0002 DIMENSION A(2),B(2)
LN 0003 COMMON /PI1/ PI,NN
LN 0004 FA1 = .0
LN 0005 FA2 = .0
LN 0006 N = 0
LN 0007 FM = 2*NN - 1
LN 0008 Z = X - N*DELTA
LN 0009 IF((Z-FM).GT..0) GOTO 2
LN 0010 IF(Z.LT..0) GOTO 2
LN 0011 FA1 = FA1 + (-PX)*N*FUN(A,B,MM,Z)
LN 0012 N = N + 1
LN 0013 GOTO 1
LN 0014 2 FA2 = FUN(A,B,MM,X) - FA1
LN 0015 RETURN
LN 0016 END

```

Computerprogramm II

```

LN 0001      REAL MESS0
LN 0002      LOGICAL LOG
LN 0003      DIMENSION AEICH(300),BEICH(300),FEICH(300)
LN 0004      DIMENSION ITEXT(20),A(150),B(150),F(600),FF(600),FFF(600),FNT(300)
LN 0005      DIMENSION AKIRCH(100),BKIRCH(100)
LN 0006      DIMENSION LTEXT(3)
LN 0007      DIMENSION LLXX(5)
LN 0008      COMMON A,B,FF,FFF,FNT,ITEXT
LN 0009      COMMON /PI1/ PI,N
LN 0010      EQUIVALENCE (EICHNUL,EICH0),(NP,NYKI)
LN 0011      DATA LTEXT /12HDAEMPUNG = /
LN 0012      DATA LLXX /20HERGEGNIS DER FALTUNG/
LN 0013      PI = 4.*ATAN(1.)
LN 0014      CALL PLOTOP
LN 0015      CONTINUE
LN 0016      READ(60,10) P,Q
LN 0017      LOG = .FALSE.
LN 0018      IF(P.EQ..0) LOG = .TRUE.
LN 0019      IF (LOG) GOTO 1001
LN 0020      EICHNUL = P
LN 0021      ABEICH = Q
LN 0022      READ(60,10) AEICH
LN 0023      CONTINUE
LN 0024      READ(60,1) ITEXT
LN 0025      FORMAT(20A4)
LN 0026      IF(ITEXT(1).EQ.4H#2# ) GOTO2000
LN 0027      WRITE(61,2) ITEXT
LN 0028      *11X,1H*,86X,1H*/11X,1H$,86X,1H*/11X,4H* ,20A4,4H */
LN 0029      FORMAT(1H1,10X,88(1H*/11X,1H$,86X,1H*/11X,4H*)
LN 0030      READ(60,10) RK,DEL,APF,MESS0
LN 0031      WRITE(61,51) RK,DEL,MESS0,EICH0
LN 0032      FORMAT(1H0,10X,*K = *,0PF3,1,*
LN 0033      *LAGE DER MESSKURVE *,0PF8.3,* ANFANGSWINKEL DER EICKURVE *,F8.3)
LN 0034      WRITE(61,52) APF,A3EICH
LN 0035      FORMAT(1H0,10X,*WINKELABSTAND DER MESSPUNKTE = *,0PF8.3,* WINKE

```

```

LN 0036 *LABSTAND DER EICHPUNKTE = *,0PF8.3)
LN 0037 READ(60,10) SCY,SCX
LN 0038 DELTA=DEL/ABP
LN 0039 READ (60,11) M,IPUNKT
LN 0040 FORMAT(2I2)
LN 0041 IF(IPUNKT.EQ.0) IPUNKT = 3
LN 0042 READ(60,10) FNT
LN 0043 FORMAT(8E13.4)
LN 0044 DO 20 I=1,300
LN 0045 IF(FNT(I).EQ.0) GOTO 30
LN 0046 CONTINUE
LN 0047 IP = I-1
LN 0048 DO 70 I = 2, IP
LN 0049 FNT(I) = FNT(I) - FNT(1)
LN 0050 FNT(1) = 0
LN 0051 N = (IP-1)/2
LN 0052 IF (M.GT.N.OR.M.LE.0) M = N
LN 0053 MX = N-M
LN 0054 WRITE(61,200) IP,N,M,MX,IPUNKT
LN 0055 FORMAT(1H0,10X,*ANZAHL DER MESSPUNKTE = *,I4/
LN 0056 *1H0,10X,*MAXIMALE ANZAHL DER FOURIERKOEFFIZIENTEN = *,I4/
LN 0057 *1H0,10X,*ANZAHL DER FOURIERKOEFFIZIENTEN = *,I4/
LN 0058 *1H0,10X,*DAEMPUNG DER MESSKURVE = *,I4/
LN 0059 *1H0,10X,*ANZAHL DER ZEICHENPUNKTE PRO MESSPUNKT = *,I4)
LN 0060 CALL FORIT(FNT,N,M,A,8,IER)
LN 0061 WRITE(61,300)
LN 0062 FORMAT(1H0,10X,*FOURIERKOEFFIZIENTEN DER MESSUNG*)
LN 0063 FORMAT(1H0,10X,*FOURIERKOEFFIZIENTEN DER EICHTUNG*)
LN 0064 FORMAT(1H0,10X,*FOURIERKOEFFIZIENTEN DER FALTUNG*)
LN 0065 L = M+1
LN 0066 WRITE(61,50) (A(I),I=1,L,1)
LN 0067 WRITE(61,50) (B(I),I=1,L,1)
LN 0068 FORMAT(20(1H0,10X,10(1PE12.3)/1))
LN 0069 NY = (EICH0-MESS0)/ABEICH
LN 0070 DO 173 K = 1,NY
LN 0071 FEICH (K) = 0
LN 0072
LN 0073

```

```

LN 0072      DO 174 I = 1, 300
LN 0073      IF (AEICH(I).EQ..0) GOTO 175
LN 0074      NYKI = NY + I
LN 0075      FEICH(NYKI) = AEICH(I) - AEICH(I)
LN 0076      CONTINUE
LN 0077      CONTINUE
LN 0078      NZ = (IP*ABP-NYKI*ABEICH)/ABEICH
LN 0079      DO 177 K = 1,NZ
LN 0080      NPK = NP + K
LN 0081      FEICH(NPK) = .0
LN 0082      NEICH = (NP + NZ -1)/2
LN 0083      CALL FORIT(FEICH,NEICH,M,AEICH,BEICH,IEICH)
LN 0084      WRITE(61,301)
LN 0085      WRITE(61,53)(AEICH(I),I=1,L,1)
LN 0086      WRITE(61,50)(BEICH(I),I=1,L,1)
LN 0087      MM = M+1
LN 0088      CALL DINAQ(3)
LN 0089      LL = LIMIT(1)
LN 0090      CALL MOVE(2,...,8)
LN 0091      CALL PLARRY(.4,.0,ITEXT,80)
LN 0092      CALL ORIGIN(2,.2)
LN 0093      ABSTA = SCX/ABP*.1
LN 0094      ABST = .0
LN 0095      ABST = ABST +AESTA
LN 0096      IF (ABST.GT.35.) GOTO 128
LN 0097      CALL MOVE(ABST,-.2)
LN 0098      CALL DRAWD(.0,.2)
LN 0099      GOTO 127
LN 0100      CONTINUE
LN 0101      CALL MOVE(.0,25.)
LN 0102      CALL DRAW(.0,.0)
LN 0103      CALL DRAW(35,...,0)
LN 0104      MMM = IP*IPUNKT
LN 0105      CALL MOVE(33,...,26.)
LN 0106      CALL PLARRY(.4,.0,TEXT,12)
LN 0107      CALL PLNUMB(.4,.0,FLOAT(MX),-1)
LN 0108      CALL MOVE(.0,FUN(A,E,MM,.0)*SCY)

```

```

LN 0109      V2 = 1./IPUNKT
LN 0110      DO 40 I=1,MM
LN 0111      F(I) = FUN(A,B,MM,V2*(I-1))
LN 0112      CALL DRAW(V2*SCX*(I-1),F(I)*SCY)
LN 0113      CONTINUE
LN 0114      DO 110 I = 1,IF
LN 0115      CALL MOVE(SCX*(I-1),FAT(I)*SCY)
LN 0116      CALL PLSYMB(.1,0,110)
LN 0117      N1 = NP + N2
LN 0118      SCP = SCX*ABEICH/ABP
LN 0119      NY1 = NY + 1
LN 0120      DO 321 I = NY1,NYKI
LN 0121      CALL MOVE(SCP*(I-1),SCY*FEICH(I))
LN 0122      CALL PLSYMB(.1,0,110)
LN 0123      CALL MOVE(.0,.0)
LN 0124      DO 322 I = 1,MM
LN 0125      F(I) = FUN(AEICH,BEICH,MM,V2*(I-1))
LN 0126      CALL DRAW(V2*SCX*(I-1),F(I)*SCY)
LN 0127      CALL DINAG(3)
LN 0128      CALL MOVE(2,.,.8)
LN 0129      CALL PLARRY(.4,.0,LLXX,20)
LN 0130      CALL ORIGIN(2,.,2.)
LN 0131      ABST = .0
LN 0132      ABST = ABST + ABSTA
LN 0133      IF(ABST.GT.35.) GOTO 1128
LN 0134      CALL MOVE(ABST,-.2)
LN 0135      CALL DRAWD(.0,.,2)
LN 0136      GOTO 1127
LN 0137      CONTINUE
LN 0138      CALL MOVE(.0,25.)
LN 0139      CALL PLSYMB(.3,0,102)
LN 0140      CALL DRAW(.0,.0)
LN 0141      CALL DRAW(35,.,.0)
LN 0142      CALL PLSYMB(.3,2,.*ATAN(1.),102)
LN 0143      DO 1121 I = 1,1
LN 0144      AKIRCH(I) = (A(I)*AEICH(I)+B(I)*BEICH(I))/(AEICH(I)**2+BEICH(I)**2
LN 0145      *)
LN 0146      1121 B(KIRCH(I)) = (B(I)*AEICH(I)-A(I)*BEICH(I))/(AEICH(I)**2+BEICH(I)**2

```

```

LN 0147      *)
LN 0148      WRITE(61,302)
LN 0149      WRITE(61,50)(AKIRCH(I),I=1,L,1)
LN 0150      WRITE(61,50)(BKIRCH(I),I=1,L,1)
LN 0151      HOHE = .0
LN 0152      DO 711 I = 1,MM
LN 0153      F(I) = FUL(AKIRCH,3KIRCH,MM,V2*(I-1))
LN 0154      IF((F(I)-HOHE).GT..0) HOHE = F(I)
LN 0155      CONTINUE
LN 0156      SCY = 25./HOHE
LN 0157      CALL MOVE(.0,.0)
LN 0158      DO 3010 I = 1,MM
LN 0159      CALL DRAW(SCX*(I-1)*V2,F(1)*SCY)
LN 0160      CALL MOVE(.0,.0)
LN 0161      IF(IER.NE.0) WRITE(61,100) IER
LN 0162      IF(IEICH.NE.0) WRITE(61,100) IEICH
LN 0163      100  FORMAT(1H0,10X,*FEHLER IER = *,I3,*
LN 0164      **)
LN 0165      GOTO 1000
LN 0166      2000  CALL PLOTCL
LN 0167      END

LN 0001      FUNCTION FUN(A,B,M,Y)
LN 0002      COMMON /PI1/ PI,N
LN 0003      DIMENSION A(M),B(M)
LN 0004      X = Y
LN 0005      GOTO 1
LN 0006      ENTRY FUL
LN 0007      X = Y + N
LN 0008      CONTINUE
LN 0009      F = .0
LN 0010      DO 42 J = 1,MM
LN 0011      F = F + A(J)*COS(2.*PI/(2*N+1) * X *(J-1)) +
LN 0012      B(J)*SIN(2.*PI/(2*N+1) * X *(J-1))
LN 0013      42  CONTINUE
LN 0014      FUN = F
LN 0015      RETURN
LN 0016      END

```

(SIEHE BESCHREIBUNG VON FORIT)

Lebenslauf

- 10.11. 1942 geboren in Teplitz-Schönau (Sudetenland)
als Sohn des Dipl.-Ing. Leopold Fischer und
seiner Ehefrau Klementine, geb. Patzner
- 1948 - 1950 Volksschule in Großwelsbach (SBZ)
- 1951 - 1953 Volksschule Hannover
- 1953 - 1963 Besuch der Bismarckschule (neusprachliches
Gymnasium) in Hannover
- Febr. 1963 Abitur
- 1963 - 1965 Bundeswehr
- Apr. 1965 Immatrikulation im Fach Chemie an der Fried-
rich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- Nov. 1968 Diplom-Vorprüfung für Chemiker
- Apr. 1972 Anfertigung der Diplomarbeit unter Leitung
von Herrn Priv. Doz. Dr. P. Wißmann am Insti-
tut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
- Apr. 1973 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Universi-
tät Erlangen-Nürnberg
- Mai 1973 Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden Dis-
sertation unter Leitung von Herrn Priv. Doz.
Dr. P. Wißmann
- ab Nov. 1975 Verwalter einer wissenschaftlichen Assisten-
tenstelle

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990